BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †

PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

ZEHNTER BAND

ISOCYCLISCHE OXY-CARBONSÄUREN
UND OXO-CARBONSÄUREN



BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1927

Mitarbeiter:

GREGOR BRILLANT
GEORG COHN
GUSTAV HAAS
FRITZ HÖHN
KONRAD ILBERG
CORNELIA LORIA
ELISABETH MATERNE
KARL OTT
OTTO SACHTLEBEN
MARIE STOJANOVÁ

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

IV. Carbonsäuren.

(Schluß.)

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
Crells Annalen	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen von LORENZ CRELL	
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut
ac.	= alicyclisch
äther.	= ätherisch
akt.	= aktiv
alkal.	= alkalisch
alkoh.	= alkoholisch
ang.	= angular
Anm.	= Anmerkung
ar.	= aromatisch
asymm.	= asymmetrisch
Atm.	= Atmosphäre
B.	= Bildung
bezw.	= beziehungsweise
D	= Dichte
D_4^{15}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	= Darstellung
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante
Einw.	= Einwirkung
F	= Schmelzpunkt
gem.-	= geminus-
inakt.	= inaktiv
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	= konzentriert
korr.	= korrigiert
Kp	= Siedepunkt
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	= linear
lin.-ang.	= linear-angular
L.-R.-Bezf.	= Bezifferung der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER [1])
L.-R.-Name	= Systematischer Name der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER [2])
m-	= meta-
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
ms-	= meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
o-	= ortho-
opt.-akt.	= optisch aktiv
p-	= para-
prim.	= primär
%	= Prozent
Prod.	= Produkt
racem.	= racemisch
s.	= siehe
S.	= Seite
sek.	= sekundär
s. o.	= siehe oben
Spl.	= Supplement
Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
stdg.	= stündig
s. u.	= siehe unten
symm.	= symmetrisch
Syst. No.	= System-Nummer [3])
Temp.	= Temperatur
tert.	= tertiär
Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
V.	= Vorkommen
verd.	= verdünnt
vgl. a.	= vergleiche auch
vic.-	= vicinal-
Vol.	= Volumen
wäßr.	= wässerig
Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 4.
[2]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 11.
[3]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

ZWEITE ABTEILUNG.

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

IV. Carbonsäuren.

(SCHLUSS.)

J. Oxy-carbonsäuren.

(Phenolcarbonsäuren, Alkoholcarbonsäuren, Phenolalkoholcarbonsäuren.)

Nomenklatur (vgl. dazu Bd. III, S. 1—3). Für die Benennung der isocyclischen Oxy-carbonsäuren ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten durch Kombination der Gebräuche für die Benennung der reinen Oxy-Verbindungen und der reinen Carbonsäuren der isocyclischen Reihe, wie sie in Bd. VI, S. 1—4 und Bd. IX, S. 1—3 mitgeteilt sind. Beispiele:

$H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$: Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), 3-Oxy-hexahydrobenzoesäure;

$H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$: Cyclohexanol-(1)-[α-propionsäure]-(1), α-[1-Oxy-cyclohexyl]-propionsäure;

$H_2C—C(CH_3)—CH\cdot OH$
$\;|\quad C(CH_3)_2\quad |$
$H_2C—CH——CH\cdot CO_2H$: 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(3), Camphanol-(2)-carbonsäure-(3), Borneol-carbonsäure-(3);

(Benzolring mit OH und CO_2H) : 2-Oxy-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-benzoesäure;

HO_2C—(Benzolring mit OH und HO)—CO_2H : 2.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-terephthalsäure, Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5);

(Benzolring mit OH)—$CH:CH\cdot CO_2H$: β-[2-Oxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-zimtsäure;

$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$: α-Oxy-phenylessigsäure, Phenylglykolsäure, α-Oxy-α-toluylsäure;

$HO-C_6H_4-C(OH)(CO_2H)_2$: 4.α-Dioxy-phenylmalonsäure, 4-Oxy-phenyltartronsäure;

$HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$: α-Oxy-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α-Oxy-γ-phenyl-brenzweinsäure, α'-Oxy-α-benzyl-bernsteinsäure, β-Benzyl-äpfelsäure;

$(HO)_2(CO_2H)C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$: 4.5-Dioxy-2-carboxy-phenylessigsäure, 4.5-Dioxy-homophthalsäure, Brenzcatechin-carbonsäure-(4)-essigsäure-(5);

$HO-C_6H_3(CO_2H)-C_6H_3(CO_2H)-OH$: 4.4'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.4'-Dioxy-diphensäure;

$HO_2C-C_6H_4-CH(OH) \cdot CH(OH)-C_6H_4-CO_2H$: α.α'-Dioxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4'), α.β-Dioxy-α.β-bis-[4-carboxy-phenyl]-äthan, Hydrobenzoin-dicarbonsäure-(4.4');

$(C_6H_5)_2C(OH)-C_6H_3(CO_2H)_2$: α-Oxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.4), Triphenylcarbinol-dicarbonsäure-(3.4).

Hierzu treten für viel bearbeitete Oxy-carbonsäuren Trivialnamen. Genannt seien:

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (OH in o-Stellung) : Salicylsäure;

$(CH_3)(OH)C_6H_3 \cdot CO_2H$: o-Kresotinsäure;

$CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$: m-Kresotinsäure;

$(CH_3)(OH)C_6H_3 \cdot CO_2H$: p-Kresotinsäure;

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$: Protocatechusäure;

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$: Gentisinsäure;

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$: α-Resorcylsäure;

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$: β-Resorcylsäure;

$HO-C_6H_2(CH_3)(OH)-CO_2H$: Orsellinsäure;

$CH_3-C_6H_2(OH)_2-CO_2H$: Paraorsellinsäure;

$(HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$: Gallussäure;

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (OH in o-Stellung) : Melilotsäure; $HO-C_6H_4-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$: Phloretinsäure;

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$: o-, m- und p-Cumarsäure;

$(HO)_2C_6H_3-CH:CH \cdot CO_2H$: Umbellsäure; $(HO)_2C_6H_3-CH:CH \cdot CO_2H$: Kaffeesäure;

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$: Mandelsäure;

$C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$: Atrolactinsäure; $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$: Tropasäure;

$(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO_2H$: Benzilsäure.

Auch für einige Derivate von Oxy-carbonsäuren sind Trivialnamen gebräuchlich, z. B.:

OH
⬡–$CO_2 \cdot C_6H_5$: Salol;

$CH_3 \cdot O$–⬡–CO_2H : Anissäure;

$CH_3 \cdot O$
HO–⬡–CO_2H : Vanillinsäure;

HO
$CH_3 \cdot O$–⬡–CO_2H : Isovanillinsäure;

$CH_3 \cdot O$
$CH_3 \cdot O$–⬡–CO_2H : Veratrumsäure;

$CH_3 \cdot O$ CO_2H
$CH_3 \cdot O$ ⬡–CO_2H : Hemipinsäure;

CO_2H
$CH_3 \cdot O$–⬡–CO_2H : Metahemipinsäure;
$CH_3 \cdot O$

$CH_3 \cdot O$
HO ⬡–CO_2H : Syringasäure;
$CH_3 \cdot O$

$O \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot O$–⬡–CO_2H : Asaronsäure;
$CH_3 \cdot O$

$CH_3 \cdot O$
$CH_3 \cdot O$–⬡–$CH_2 \cdot CO_2H$: Iridinsäure;
HO

$CH_3 \cdot O$
HO–⬡–$CH:CH \cdot CO_2H$: Ferulasäure;

HO
$CH_3 \cdot O$–⬡–$CH:CH \cdot CO_2H$: Hesperetinsäure, Isoferulasäure;

$CH_3 \cdot O$
HO–⬡–$CH:CH \cdot CO_2H$: Sinapinsäure.
$CH_3 \cdot O$

Erwähnt seien noch Radikal-Bezeichnungen wie:

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CO-$: Salicoyl (Salicyl);
$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO-$: Anisoyl;
$(HO)_2C_6H_3 \cdot CO-$: Protocatechuyl;
$(HO)(CH_3 \cdot O) \cdot C_6H_3 \cdot CO-$: Vanilloyl;
$(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO-$: Veratroyl;
$(HO)_3C_6H_2 \cdot CO-$: Galloyl.

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Cyclobutanol-(1)-carbonsäure-(1) $C_5H_8O_3 = H_2C\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle C\langle{OH \atop CO_2H}$. *B.* Beim Kochen von 1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1) mit wäßr. Kalilauge (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* **61**, 44). — Dicker Sirup. Kp_{50}: 205—210°. Mischbar mit Wasser in jedem Verhältnis. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, aber nicht FEHLINGsche Lösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Entbindung von CO.

Äthyläthersäure, 1-Äthoxy-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_7H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Brom-cyclobutan-carbonsäure-(1)-methylester und alkoh. Natriumäthylatlösung beim Kochen (P., S., *Soc.* **61**, 46). — Dickflüssig. Kp_{60}: 164—165°. Leicht löslich in Wasser.

Acetat, 1-Acetoxy-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_4H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclobutanol-(1)-carbonsäure-(1) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 200—230° (P., S., *Soc.* **61**, 45). — Nadeln (aus Petroläther). F: 72—74°. Leicht löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Petroläther.

2. Oxy-carbonsäuren $C_6H_{10}O_3$.

1. ***Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{10}O_3 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Man übergießt feingepulvertes Kaliumcyanid mit einer Lösung von 1 Tl. Cyclopentanon in 10 Tln. Äther und tröpfelt zu dem Gemisch unter Kühlung rauchende Salzsäure; man läßt die Flüssigkeit einen Tag stehen (Wislicenus, Gärtner, *A.* **275**, 333). — Nädelchen (aus Wasser). F: 103°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Bei der Behandlung mit schwach rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 150° entsteht Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1), mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor bei 190—195° Cyclopentancarbonsäure. — $AgC_6H_9O_3$. Schuppiger Niederschlag. — $Ca(C_6H_9O_3)_2 + 6 H_2O$. Nadeln. — $Zn(C_6H_9O_3)_2 + 2 H_2O$. Schuppiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

2. ***Cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{10}O_3 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(OH) \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Reduktion von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh., durch Einleiten von CO_2 schwach sauer gehaltener Lösung; die Säure erhält man durch Verseifen mit konz. methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte (Dieckmann, *A.* **317**, 64). — Dickes Öl. Leicht löslich in Wasser. — Verliert beim Erwärmen in wäßr. Lösung, beim Kochen mit 45%iger Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf 100°, sowie beim Destillieren Wasser unter Bildung von Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1). — $KC_6H_9O_3$. Krystalle (aus Methylalkohol). Ziemlich löslich in Methylalkohol. — $AgC_6H_9O_3$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Bariumsalz. Amorphe, gummiartige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Äthylester $C_8H_{14}O_3 = HO \cdot C_5H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{12}: 110—111° (D., *A.* **317**, 65). — Beständig gegen $KMnO_4$; wird durch Beckmannsche Chromsäuremischung zum Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester oxydiert (D.).

3. ***1-[Äthylol-(1[1])]-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{10}O_3 = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CO_2H \\ CH(OH) \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Äthylon-cyclopropan-carbonsäure-(1) mit 4 At.-Gew. Natriumamalgam in der Kälte (Marshall, Perkin, *Soc.* **59**, 870). — Dickflüssig. Kp_{30}: 175—185° (geringe Zers.). Mischbar mit Wasser. — $Cu(C_6H_9O_3)_2 + H_2O$. Grün, krystallinisch. — $AgC_6H_9O_3$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

4. ***1.1-Dimethyl-cyclopropanol-(3)-carbonsäure-(2) (?)*** $C_6H_{10}O_3 = \begin{matrix} HO \cdot HC \\ (CH_3)_2C \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Oxydation von Trioxy-dihydro-α-camphylsäure (Syst. No. 1132) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bei Siedehitze, neben Aceton (Perkin, *Soc.* **83**, 857). — Prismen (aus Wasser). F: 119—120°.

3. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_3$.

1. ***Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{12}O_3 = H_2C \!<\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Nitril entsteht aus Cyclohexanon und wasserfreier Blausäure in Gegenwart von Kaliumcarbonat, -hydroxyd oder -cyanid (Ultée, *R.* **28**, 7, 19) oder bei der Einw. von Salzsäure auf ein Gemisch von Cyclohexanon in Äther und gepulvertem Kaliumcyanid (Bucherer, *B.* **27**, 1231) oder von Cyclohexanon und einer konz. wäßr. Kaliumcyanidlösung (Tarbouriech, *C. r.* **149**, 604) oder bei der Einw. von Kaliumcyanid auf die Disulfitverbindung des Cyclohexanons (Darzens, *C. r.* **144**, 330); die Säure erhält man durch Kochen des Nitrils mit rauchender Salzsäure (B.; T.; D.). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther), Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 106—107° (B.), 107° (T.). Löslich in ca. 14 Tln. Wasser (B.), leicht löslich in Alkohol, Äther (B.; T.)

und Benzol (T.). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 190—200° entsteht Cyclohexancarbonsäure (B.). — $KC_7H_{11}O_3 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (T.). — $AgC_7H_{11}O_3$. Blättchen (aus Wasser) (B.). — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (B.).

Methylester $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) und Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (TARBOURIECH, *C. r.* **149**, 605). — Flüssig. Kp_{17}: 103°. — Reagiert mit Methylmagnesiumjodid unter Bildung von 1-[Methoäthylol-(1¹)]-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 743).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) und Äthylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (T., *C. r.* **149**, 605). — Kp_{18}: 111°. — Gibt bei der Behandlung mit P_2O_5 Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. IX, S. 41) (D., *C. r.* **144**, 330).

Isoamylester $C_{12}H_{22}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Kp_{18}: 142° (T., *C. r.* **149**, 605).

Amid $C_7H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester der Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) mit konz. wäßr. Ammoniak (T., *C. r.* **149**, 605). — F: 124°.

Nitril, Cyclohexanon-cyanhydrin $C_7H_{11}ON = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CN$. *B.* s. im Artikel Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1). — F: 29°; siedet bei völliger Abwesenheit von Alkali unter 17,5 mm Druck bei 125,5—126° (ULTÉE, *R.* **28**, 4, 19). — Gibt mit Cyclohexanon bei Gegenwart von HCl 1'-Oxy-1-cyan-dicyclohexyläther (U., *R.* **28**, 260). — $KC_7H_{10}ON$. Feste weiße Masse. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Wasser unter langsamer Dissoziation (T., *C. r.* **149**, 604).

1'-Oxy-1-cyan-dicyclohexyläther $C_{13}H_{21}O_2N = HO\cdot C_6H_{10}\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot CN$. *B.* Aus Cyclohexanon und Cyclohexanon-cyanhydrin bei Gegenwart von HCl (U., *R.* **28**, 260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

2. ***Cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxy-hexahydrobenzoesäure, Hexahydrosalicylsäure*** $C_7H_{12}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\ CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Äthylester bei allmählichem Eintragen von 200 g 3%igem Natriumamalgam in das sauer gehaltene Gemisch von 5 g Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in 50 ccm Wasser und etwas Alkohol (DIECKMANN, *B.* **27**, 2476). Aus Hexahydroanthranilsäure (Syst. No. 1884) und Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (EINHORN, MEYENBERG, *B.* **27**, 2472). — Viereckige Täfelchen oder Nadeln (aus Essigester), Krystalle (aus Wasser). F: 111° (D.; E., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol (D.; E. M.). Spez. Gew. der wäßr. Lösung: I. TRAUBE, *B.* **31**, 1566. — $NaC_7H_{11}O_3$. Krystallpulver (aus absol. Alkohol) (D.). — $Cu(C_7H_{11}O_3)_2$. Dunkelgrüner flockiger Niederschlag (E., M.). — Silbersalz. Krystallinischer Niederschlag (E., M.). — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Alkohol (E., M.). — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + 10H_2O$. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Verliert an der Luft rasch $9H_2O$, das letzte erst beim Erhitzen auf 130—150° (E., M.; vgl. D.).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydrosalicylsäure und absol. Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (E., MEY., *B.* **27**, 2474). Neben der Säure bei der Reduktion von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in Alkohol mit Natriumamalgam unter Zusatz von Schwefelsäure (D., *B.* **27**, 2476). Durch Einw. von Natriumnitrit auf eine konz. wäßr. Lösung des salzsauren Hexahydroanthranilsäureäthylesters (Syst. No. 1884) und Zusatz von verd. Schwefelsäure zu dem entstandenen Öl (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1277). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 100—103° (C., Mü.); Kp_{30}: 120° bis 121° (geringe Zers.) (E., MEY.). — Wird von Chromsäuregemisch wieder zu Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester oxydiert (E., MEY.; D.).

3. ***Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), 3-Oxy-hexahydrobenzoesäure,*** $C_7H_{12}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***cis-Form*** $C_7H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 482, 488. — *B.* Bei der Reduktion von 3-Oxy-benzoesäure mit Natrium in absol. Alkohol bei Siedetemperatur (EINHORN, COBLITZ, *A.* **291**, 298; D. R. P. 81443; *Frdl.* **4**, 1316), neben der trans-Form (P., T., *Soc.* **91**, 489). Aus dem in üblicher Weise isolierten Gemisch der Säuren krystallisiert ein Teil der cis-Form im Verlauf einiger Tage freiwillig aus und wird abgesaugt. Das verbleibende Säuregemisch führt man mit Alkohol und Chlorwasserstoff in die Äthylester über; man unterwirft das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck, verseift die Fraktion von Kp_{35}: 148—155° mit methylalkoholischem Kali und läßt aus dem so erhaltenen Säuregemisch eine weitere Menge cis-Säure auskrystallisieren. Das dann verbliebene Öl destilliert man unter vermindertem Druck. Hierbei erhält man das Lacton der cis-Säure (Kp_{30}: 125—140°), das mit methylalkoholischem

Kali wieder zu cis-Säure verseift werden kann, und unverändert überdestillierende trans-Säure (Kp_{30}: ca. 195°) (P., T., *Soc.* **91**, 487, 489). Man fügt Natriumnitrit zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 3-Amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester, erwärmt und kocht das abgeschiedene Öl mit Wasser (BAUER, EINHORN, *A.* **319**, 334). — Blättchen (aus Essigester), Krystalle (aus Äther). F: 132° (E., C.; P., T.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (E., C.). Spez. Gew. der wäßr. Lösung: I. TRAUBE, *B.* **31**, 1567. — Geht beim Destillieren unter vermindertem Druck in ihr Lacton (Syst. No. 2460) über (P., T.). Der Äthylester wird von Chromsäuremischung zu Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester oxydiert (E., C.). Die Säure gibt mit Benzoldiazoniumchlorid und Soda eine Verbindung $C_{19}H_{16}ON_4$ (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) (E., C.). — $Ba(C_7H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 140—150° das Krystallwasser (E., C.).

Methylester $C_8H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 5 g cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) mit 65 g Methylalkohol unter Zusatz von 12,5 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (EINHORN, COBLITZ, *A.* **291**, 300). — Flüssig. Kp_{14}: 140—150°.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 5 g cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) mit 70 g Äthylalkohol unter Zusatz von 12,5 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (E., C., *A.* **291**, 300). — Flüssig. Kp_{14}: 148—158° (E., C.).

Amid $C_7H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen des cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak auf 140—150° (E., C., *A.* **291**, 301). — Blättchen (aus Wasser). F: 161°.

b) ***trans-Form*** $C_7H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$. *B.* s. S. 5 bei der cis-Form. — Krystallkrusten (aus Äther). F: 119—120°; Kp_{30}: ca. 195°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 486, 488, 489).

c) ***Derivat einer Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ ***von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

1.2-Dibrom-3-äthoxy-hexahydrobenzoesäure $C_9H_{14}O_3Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_8Br_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ASCHAN, *A.* **271**, 257, 258. — *B.* Bei 16-stdg. Stehen von 3-Äthoxy-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure, gelöst in Chloroform, mit Brom in der Kälte (A., *A.* **271**, 254). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 125—126°. — Beständig gegen Soda. — Natriumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. ***Cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), 4-Oxy-hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{12}O_3 = HO \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CO_2H$. Besitzt nach PERKIN (*Soc.* **85**, 419, 420) trans-Konfiguration. — *B.* Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) durch Reduktion mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **85**, 430). — Krystalle (aus Äther). F: 120—121°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther. — Wird durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in „trans"-4-Brom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 10) verwandelt.

5. ***Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1), 1-Oxy-cyclopentylessigsäure***
$C_7H_{12}O_3 = {H_2C \cdot CH_2 \atop H_2C \cdot CH_2}{>}C{<}{OH \atop CH_2 \cdot CO_2H}$.

Methylester $C_8H_{14}O_3 = HO \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von 25 g Cyclopentanon mit 46 g Bromessigsäuremethylester in 100 ccm trocknem Benzol in Gegenwart von 20 g Zinkspänen; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **347**, 325). — Wird durch Erhitzen mit Kaliumdisulfat und Verseifen des Reaktionsproduktes in die Säure $C_7H_{10}O_2$, d. i. [Cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure oder Cyclopentylidenessigsäure (Bd. IX, S. 42), übergeführt.

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = HO \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclopentanon durch Kondensation mit Bromessigsäureäthylester bei Gegenwart von Zink; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, SPERANSKI, *A.* **323**, 159; *C.* **1902 I**, 1293; S., Ж. **34**, 18; *C.* **1902 I**, 1222). — Flüssig. Kp_{11}: 105—107°. — Wird durch Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 130° und Verseifen des Reaktionsproduktes mit methylalkoholischem Kali in die Säure $C_7H_{10}O_2$, d. i. [Cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure oder Cyclopentylidenessigsäure (Bd. IX, S. 42), übergeführt.

6. ***1-Methyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_3 =$
${H_2C \cdot CH(OH) \atop H_2C \text{——} CH_2}{>}C{<}{CH_3 \atop CO_2H}$. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Reduktion von 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh., in durch

Zugabe von Salzsäure annähernd neutral gemachter (DOBSON, FERNS, PERKIN, *Soc.* **95**, 2016) oder durch Einleiten von CO_2 schwach sauer gehaltener Lösung; die Säure erhält man beim Verseifen mit konz. methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte (DIECKMANN, *A.* **317**, 70). — Nicht deutlich krystallisierende Masse. Kp_{12}: 160°; sehr leicht löslich in Wasser (DIE.). — Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Drucke (DIE.). Beständig gegen $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung (DIE.). Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure hauptsächlich Bernsteinsäure (DIE.). — $KC_7H_{11}O_3$. Krystallinische Masse. Leicht löslich in absol. Alkohol (DIE.). — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (DIE.). — Bariumsalz. Gummiartige, krystallinisch erstarrende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absol. Alkohol (DIE.). — $Zn(C_7H_{11}O_3)_2$. Krystallinische Flocken (aus Wasser). Schwerer löslich in heißem als in kaltem Wasser (DIE.).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Schwach riechendes Öl. Kp_{12}: 105°; Kp_{15}: 109—110° (DIECKMANN, *A.* **317**, 70); Kp_{100}: 158—160° (DOBSON, FERNS, PERKIN, *Soc.* **95**, 2016).

Acetat des Äthylesters, 2-Acetoxy-1-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (DO., F., P., *Soc.* **95**, 2016). — Öl. Kp_{40}: 147—151°.

7. ***2-Methyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_3$ = $\begin{matrix}HO\cdot HC\cdot CH(CH_3)\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert 30 g 2-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1), in Soda gelöst, mit 1,5 kg frisch bereitetem Natriumamalgam unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure, um die Lösung nur schwach alkalisch zu halten (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 584). — Zäher Sirup. Kp_{20}: 182—185°. Leicht löslich in Wasser.

8. ***3-Methyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CH(OH)\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Reduktion von 3-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoholischer, durch Einleiten von CO_2 schwach sauer gehaltener Lösung; die Säure erhält man durch Verseifung mit konz. methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte (DIECKMANN, *A.* **317**, 76). — Dickflüssiges Öl. Kp_{12}: etwa 160°. — Sehr beständig gegen $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung. — Kaliumsalz. Undeutlich krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

Äthylester $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Schwach riechendes Öl. Kp_{14}: 110—111° (D., *A.* **317**, 75).

4. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{14}O_3$.

1. ***Cycloheptanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-suberan-carbonsäure-(1), Suberol-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_3$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Neben Suberon (Bd. VII, S. 13) und 1-Methylol-cycloheptanol-(1) durch Oxydation von Methylencycloheptan mit verd. Permanganatlösung bei 0° (WALLACH, *A.* **345**, 148, 151). Aus 1-Brom-cycloheptan-carbonsäure-(1) durch Kochen mit Barytwasser, neben Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 2505). Bei der Einw. nascenter Blausäure auf Suberon entsteht das Amid (BUCHNER, *B.* **30**, 1949, 1950) bezw. das Nitril (DALE, SCHORLEMMER, SPIEGEL, *Soc.* **39**, 540; *A.* **211**, 118); die Säure erhält man durch Verseifen des Nitrils mit Salzsäure (D., SCH., SP.) oder des Amids mit Salzsäure oder Natronlauge (B.). — Nadeln (aus Benzol); Tafeln mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 60° oder im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei und schmilzt wasserfrei bei 79—80° (D., SCH., SP.; BU.). F: 78° (WA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, heißem Wasser und heißem Benzol (D., SCH., SP.). — Wird durch Chromsäure oder Bleidioxyd zu Suberon oxydiert (WI.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—130° 1-Chlor-cycloheptan-carbonsäure-(1) (D., SCH., SP.; BU., JACOBI, *B.* **31**, 401). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von CO und SO_2 neben anderen Produkten p-Toluylsäure (BU., JA.; vgl. D., SCH., SP.). — $NaC_8H_{13}O_3 + 2H_2O$. Blättchen (aus 80%igem Alkohol); ziemlich schwer löslich in Wasser und Natronlauge; wird, wie die folgenden krystallwasserhaltigen Salze, bei 150° wasserfrei (BU., JA.). — $AgC_8H_{13}O_3$. Nadeln (BU., JA.). Sehr wenig löslich (WA.). — $Ca(C_8H_{13}O_3)_2 + 6H_2O$ (BU., JA.). — $Ba(C_8H_{13}O_3)_2 + 6H_2O$ (BU., JA.). — $Pb(C_8H_{13}O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Büschelförmige Nadeln (BU., JA.).

Amid $C_8H_{15}O_2N = HO\cdot C_7H_{12}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. bei der Säure. — Spieße (aus Wasser), Blättchen (aus Benzol). F: 130° (BU., *B.* **30**, 1949).

Nitril, Suberon-cyanhydrin $C_8H_{13}ON = HO\cdot C_7H_{12}\cdot CN$. *B.* s. bei der Säure. — Flüssigkeit (D., SCH., SP., *Soc.* **39**, 540; *A.* **211**, 118). — Konz. Salzsäure zerlegt in die entsprechende Säure, deren Amid und eine bei 179° schmelzende, aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung (D., SCH., SP.).

2. ***Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1), 1-Oxy-cyclohexylessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>C<\substack{OH\\CH_2\cdot CO_2H}$. *B.* Der Methylester entsteht durch Kondensation von Cyclohexanon mit Bromessigsäuremethylester in trocknem Benzol in Gegenwart von Zinkspänen; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, destilliert das Benzol ab und verseift den im Rückstande befindlichen Ester (WALLACH, ISAAC, *A.* **347**, 328). — — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 63—64°; Kp_{12}: 164—166° (W., *C.* **1907** II, 53). Ziemlich löslich in heißem Wasser (W., *A.* **347**, 329). — Bei der Wasserabspaltung durch Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1)-methylester mit $KHSO_4$ oder mit P_2O_5 in Benzol und nachfolgender Verseifung entsteht hauptsächlich [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure (F: 38°) (Bd. IX, S. 46); spaltet man aber aus der freien Säure Wasser durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ab, so erhält man hauptsächlich Cyclohexylidenessigsäure (F: 91°) (Bd. IX, S. 46) (W., *A.* **365**, 257).

3. ***a-Oxy-cyclohexylessigsäure, Cyclohexylglykolsäure, Hexahydromandelsäure*** $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu der in Wasser suspendierten Natriumdisulfitverbindung des Hexahydrobenzaldehyds eine konz. wäßr. Lösung von KCN, nimmt das entstandene Nitril mit Äther auf und verseift mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (ZELINSKY, *B.* **41**, 2677). — Schuppen (aus Wasser), Krystalle (aus Aceton). F: 166°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser.

4. ***2-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure***[1]) $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — \cdot CH_2}>C<\substack{OH\\CO_2H}$. *B.* Aus 1-Brom-2-methylcyclohexan-carbonsäure-(1) mit Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur (SERNOW, *B.* **32**, 1169). Neben 2-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) durch Kochen von 1-Brom-2-methylcyclohexan-carbonsäure-(1) mit Wasser oder Alkalien (S.). — Krystalle (aus Benzol). F: 109° (S.). Löslich in 50 Tln. Wasser von 19°, leicht löslich in Aceton und Äther, schwerer in kaltem Petroläther, Benzol (S.). — Liefert beim Lösen in konz. Schwefelsäure 1-Methylcyclohexanon-(2) (KAY, PERKIN, *Soc.* **87**, 1080). — $NaC_8H_{13}O_3 + 5H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Verwittert an der Luft; sehr leicht löslich in Wasser (S.). — Silbersalz. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser (S.).

1-Äthoxy-hexahydro-o-toluylsäure $C_{10}H_{18}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) mit 10%iger Natronlauge in Alkohol, neben ungesättigten Produkten (SERNOW, *B.* **32**, 1170). — Tafeln (aus konz. Ameisensäure). F: 81°. Leicht löslich in Aceton und Petroläther; 3,4 g lösen sich in 1000 g Wasser von 15,5°.

1-Acetoxy-hexahydro-o-tolunitril $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CN$. *B.* Man fügt zu 1-Methyl-cyclohexanon-(2) in Alkohol + Schwefelsäure tropfenweise eine wäßr. Kaliumcyanidlösung, läßt 24 Stdn. stehen und kocht das Reaktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid (SKITA, LEVI, *B.* **41**, 2935). — Krystalle. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

5. ***2-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), 3-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure***[1]) $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\substack{CH(OH)\cdot CH(CH_3)\\CH_2 — — CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende cis-3-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Aus 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben stereoisomeren Verbindungen (BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1887). — Krystallkrusten (aus Äther). F: 150—151°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, trocknem Äther. — Bei 165° beginnt der Übergang in das entsprechende Lacton (Syst. No. 2460). Liefert mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure sirupöse 3-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 17).

---

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

b) ***Niedrigschmelzende cis-3-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Aus 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben stereoisomeren Verbindungen (B., P., *Soc.* **95**, 1886). — Nicht völlig rein erhalten. Krystalle (aus Wasser). F: ca. 128—133°. — Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 2-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1284).

c) ***trans-3-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Aus 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben stereoisomeren Verbindungen (B., P., *Soc.* **95**, 1887). — Prismen (aus Äther). F: 170—172°. Kp_{15}: 185°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Äther. — Liefert mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure sirupöse 3-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 16).

6. ***2-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1), 5-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure***[1] $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH(OH)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende cis-5-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Aus 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben anderen Verbindungen (BAUDISCH, HIBBERT, PERKIN, *Soc.* **95**, 1878). — Prismen (aus Wasser oder Äther). F: 190—191° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in heißem Wasser. — Liefert mit konz. Bromwasserstoffsäure feste 5-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 17).

b) ***Niedrigschmelzende cis-5-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Aus 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben anderen Verbindungen (B., H., P., *Soc.* **95**, 1879). — Krystalle (aus Wasser). F: 126—128°. Spaltet bei 155° Wasser ab. Sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Destillieren unter 20 mm Druck das entsprechende Lacton (Syst. No. 2460).

c) ***Hochschmelzende trans-5-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Aus 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben anderen Verbindungen (B., H., P., *Soc.* **95**, 1877). — Krystalle (aus Wasser). F: 163—165°. Zersetzt sich bei ca. 220—225°. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure sirupöse 5-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 17).

d) ***Niedrigschmelzende trans-5-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 und CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Aus 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, neben anderen Verbindungen (B., H., P., *Soc.* **95**, 1878). — Krusten (aus Wasser oder Äther). F: 122—123°. Zersetzt sich oberhalb 195° langsam. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther.

7. ***2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2^1-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure***[1] $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. Besitzt nach EINHORN (*A.* **300**, 159, 175) trans-Konfiguration. — *B.* Aus 2-Diäthylaminomethyl-benzoesäure durch Behandlung mit Natrium in siedendem Amylalkohol unter Entwicklung von Diäthylamin, neben cis- und trans-2-Diäthylaminomethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure, trans-Hexahydrophthalsäure und vielleicht „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure (E., *A.* **300**, 157, 170). In geringer Menge neben „trans"- und wahrscheinlich etwas „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure durch Reduktion von Phthalid (Syst. No. 2463) mit Natrium in Amylalkohol (E., *A.* **300**, 159, 174). — Prismatische Nadeln (aus Benzol). F: 112°, erweicht bei 107°; löslich in heißem Wasser, Äther, Aceton, Alkohol usw., schwer löslich in kaltem Wasser (E., *A.* **300**, 170, 174). — Ist gegen alkal. Permanganatlösung in der Kälte beständig, in der Wärme entsteht trans-Hexahydrophthalsäure (E., *A.* **300**, 159, 170). Spaltet sehr leicht, unter Bildung des Hexahydrophthalids (Syst. No. 2460) Wasser ab (E., *A.* **300**, 159). Gibt beim Esterifizieren mit Methyl- bezw. Äthylalkohol unter Anwendung von Schwefelsäure die normalen Ester, dagegen mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff den Äthylester der 2-[Chlormethyl]-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 16) (E., *A.* **300**, 160, 176, 177). — Natriumsalz. Nadeln (E., *A.* **300**, 170). — Bariumsalz. Nadeln. In Wasser leicht löslich (E., *A.* **300**, 171).

---

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot H_2C\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Behandlung von 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (E., *A.* **300**, 176). — Farblose, ölige Flüssigkeit. Geruch erdbeerähnlich. Kp_{18}: 155°.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = HO\cdot H_2C\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Behandlung der 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1) mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (E., *A.* **300**, 176). — Flüssig. Kp_{32}: 160—162° (E.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid einen Kohlenwasserstoff C_7H_{12} (Bd. V, S. 69, No. 7a), neben anderen Produkten (E.; vgl. WALLACH, *A.* **347**, 330).

8. ***3-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure***[1]) $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$.

a) Präparat von Perkin, Tattersall. Nach PERKIN, TATTERSALL (*Soc.* **87**, 1098) stehen die Gruppen CH_3 und CO_2H wahrscheinlich in trans-Stellung. — *B.* Aus dem Gemisch der beiden 1-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäuren-(1) von den Schmelzpunkten 118° und 142° (Bd. IX, S. 18) durch Erwärmen mit Sodalösung, neben der (nicht isolierten) stereoisomeren Säure, sowie der Δ^1- und Δ^6-Tetrahydro-m-toluylsäure (Bd. IX, S. 47, 48) (P., T., *Soc.* **87**, 1098). — Platten (aus Wasser). F: 103—104°. Kp_{20}: 170—175° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Lösen in konz. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexanon-(3). — $AgC_8H_{13}O_3$. Krystalle (aus Wasser) (P., T.).

b) Präparat von Markownikow, Smirnow. Besteht nach MARKOWNIKOW, SMIRNOW (Ж. **39**, 1; *C.* **1907** I, 1407) offenbar aus zwei isomeren Verbindungen, wie aus der Bildung zweier Anilide (Schmelzpunkte 90—91° und 118,5—119,5°) beim Erhitzen mit Anilin hervorgeht. — *B.* Aus dem Amid (s. u.) beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,32) (M., S., Ж. **39**, 3; *C.* **1907** I, 1407). — Glasartige Masse. Kp_{12}: 163—166°; Kp_{723}: 260—270° (Zers.). — $AgC_8H_{13}O_3$ (M., S.).

Amid $C_8H_{15}O_2N = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst das Nitril (s. u.) in konz. Schwefelsäure und verdünnt nach 24 Stdn. mit kaltem Wasser (M., S., Ж. **39**, 3; *C.* **1907** I, 1407). — Täfelchen (aus Benzol). F: 120—121°.

Nitril $C_8H_{13}ON = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid auf aktives 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Zersetzen der entstandenen Verbindung mit Weinsäure unter Kühlung (M., S., Ж. **39**, 1; *C.* **1907** I, 1407). — Krystalle (aus heißem Petroläther). F: 63—64°; sublimiert bei Wasserbadtemperatur und ist mit Wasserdämpfen flüchtig unter teilweiser Zersetzung in HCN und 1-Methyl-cyclohexanon-(3); löslich in Wasser; ist in Alkohol linksdrehend (M., S.).

9. ***3-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), 3-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure***[1]) $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\\CH_2\text{————}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Ein Gemisch der beiden diastereoisomeren 3-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäuren-(1) wird erhalten, wenn man Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester nach der GRIGNARDschen Methode mit Methylmagnesiumjodid behandelt und den erhaltenen Äthylester mit methylalkoholischem KOH verseift (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 495). — Sirup. — Geht bei der Destillation unter 20 mm Druck zu etwa $^2/_3$ in das Lacton $C_8H_{12}O_2$ (Syst. No. 2460) über.

10. ***3-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), 4-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure***[1]) $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot HC<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***cis-4-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Entsteht in geringer Menge neben der trans-Verbindung bei der Reduktion von 3-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) mit 3%igem Natriumamalgam in Sodalösung (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1883). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 140—141°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Beim Erhitzen entsteht das entsprechende Lacton $C_8H_{12}O_2$ (Syst. No. 2460). Mit Alkohol und H_2SO_4 entsteht 3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester. Bromwasserstoffsäure erzeugt feste 4-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 18).

b) ***trans-4-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH:CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Neben geringen Mengen der cis-Verbindung bei der Reduktion von 3-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), mit 3%igem Natriumamalgam in Sodalösung (F., P., *Soc.* **93**, 1882). — Krystalle (aus Äther), Nadeln (aus Wasser). F: 115—117°. Destilliert unzersetzt. Schwer löslich

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

in kaltem, leicht in siedendem Äther. — Rauchende wäßr. Bromwasserstoffsäure erzeugt flüssige 4-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 18).

11. ***3-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1), 5-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure***[1]) $C_8H_{14}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***cis-5-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Das zugehörige Lacton (Syst. No. 2460) entsteht bei der Destillation der trans-Säure (s. u.) unter vermindertem Druck; aus der kalten alkal. Lösung des Lactons erhält man beim Ansäuern die cis-Säure (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1898). — Platten (aus Äther). F: 138° bis 139°. Zersetzt sich bei 140°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. — Liefert mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure feste 5-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 19).

b) ***trans-5-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Aus 5-Oxy-m-toluylsäure durch Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol (M., P., *Soc.* **95**, 1897). — Krystalle (aus Wasser). F: 138—139°; bei 180° findet langsame Zersetzung statt. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Äther. — Liefert beim Destillieren unter vermindertem Druck teilweise das Lacton (Syst. No. 2460) der entsprechenden cis-Form. Mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht flüssige 5-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 19).

12. ***4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure***[2]) $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CO_2H}$.

a) ***1-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure vom Schmelzpunkt 130—132°*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei 109° schmelzenden 1-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 20) beim Stehen mit Alkali, neben 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 48) (PERKIN, *Soc.* **89**, 835). — Platten (aus Wasser). F: 130—132°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) und 1-Methyl-cyclohexanon-(4). — $AgC_8H_{13}O_3$. Krystallinischer Niederschlag (P.).

b) ***1-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure vom Schmelzpunkt 115°*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1884) in n-Schwefelsäure durch Einw. einer konz. Lösung von Natriumnitrit (SKITA, LEVI, *B.* **41**, 2933). — Krystalle (aus Wasser). F: 115°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, weniger in Benzol, Ligroin.

13. ***4-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1), 3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure***[2]) $C_8H_{14}O_3 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH_2 \text{——} CH_2}>CH\cdot CO_2H$. Infolge der Anwesenheit der 3 asymmetrischen Kohlenstoffatome sind 4 diastereoisomere Reihen der 3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure denkbar, jede eine inaktive, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form umfassend. Über die sterische Beziehung der unter a) genannten aktiven Säure zu den unter b) und c) angeführten inaktiven Isomeren ist nichts bekannt.

a) ***Aktive 3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanol-(2) (Bd. VIII, S. 4) mit 4 Mol.-Gew. Brom, gelöst in überschüssiger Natronlauge (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2143; S., *B.* **36**, 767). — Krystalle (aus Äthylacetat + Ligroin). F: 153° (T., S.). Optisch aktiv (T., S.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (T., S.). — Beim Erhitzen mit Brom im Druckrohr auf 190° entstehen p-Toluylsäure und 3-Oxy-p-toluylsäure (T., S.). Gibt mit Phenylisocyanat den entsprechenden Carbanilsäureester $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1625) (T., S.).

b) ***Inakt. cis-3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Neben der trans-Form beim schnellen Eintragen von 150 g Natrium in die siedende Lösung von 40 g 3-Oxy-p-toluylsäure in 1250 ccm Alkohol (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **93**, 1421, 1422; vgl. EINHORN, D. R. P. 81443; *Frdl.* **4**, 1316). — Prismen (aus Wasser). F: 130—132°; löslich in Äther, Wasser (M., P.). — Bei der Destillation unter vermindertem Druck entsteht das entsprechende Lacton (Syst. No. 2460) (M., P.). Konz. Bromwasserstoffsäure erzeugt

---

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

[2]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

3-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (M., P.). Chromsäure oxydiert je nach den Bedingungen zu 4-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1284) oder ε-Oxo-hexan-α.β-dicarbonsäure (Bd. III, S. 813) (M., P.).

c) ***Inakt. trans-3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2H$. (Räumliche Stellung von CH_3 zu CO_2H unbekannt; OH zu CO_2H in trans-Stellung.) *B.* Neben der cis-Form beim schnellen Eintragen von 150 g Natrium in die siedende Lösung von 40 g 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure in 1250 ccm Alkohol (M., P., *Soc.* **93**, 1421, 1423; vgl. EINHORN, D. R. P. 81443; *Frdl.* **4**, 1316). — Rechtwinklige Tafeln (aus Wasser). F: 160—161°; läßt sich unter 15 mm Druck unzersetzt destillieren (M., P.). Schwer löslich in Wasser und Äther (M., P.). — Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entsteht das Lacton der cis-Form (M., P.). Konz. Bromwasserstoffsäure erzeugt ein öliges Produkt, das durch Veresterung und nachfolgende Behandlung mit Diäthylanilin 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4)-äthylester (Bd. IX, S. 49) gibt (M., P.). Chromsäure oxydiert zu ε-Oxo-hexan-α.β-dicarbonsäure (M., P.).

14. ***4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), 4-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure***[1]) $C_8H_{14}O_3 = (HO)(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. Nach STEPHAN, HELLE (*B.* **35**, 2158) steht OH zu CO_2H in trans-, nach PERKIN (*Soc.* **85**, 662) in cis-Stellung. — *B.* Der Äthylester entsteht aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther, neben wenig 1-[Methoäthylol-(1¹)]-cyclohexanon-(4) (Bd. VIII, S. 3); man verseift den Äthylester mit methylalkoholischem Kali (P., *Soc.* **85**, 660, 670). Durch Oxydation von p-Menthantriol-(1.8.9) (Bd. VI, S. 1070) oder 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanol-(1) (Bd. VIII, S. 3) mit Brom und Natronlauge (ST., H., *B.* **35**, 2152; vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1901 I**, 1008). — Blättchen (aus Wasser). F: 153° (ST., H.; P.). Leicht löslich in heißem Wasser (P.). Im Vakuum unzersetzt destillierbar (ST., H.). Bei der Destillation unter Atmosphärendruck entsteht das entsprechende Lacton $C_8H_{12}O_2$ (Syst. No. 2460) (ST., H.; P.). Reagiert mit konz. Bromwasserstoffsäure unter Bildung von 4-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (P.). Geht beim Erwärmen mit 20%iger Schwefelsäure in 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(4) mit konz. Schwefelsäure in p-Toluylsäure über (ST., H.). — $AgC_8H_{13}O_3$ (ST., H.).

15. ***Cyclopentanol-(1)-[α-propionsäure]-(1), α-[1-Oxy-cyclopentyl]-propionsäure*** $C_8H_{14}O_3 = \begin{array}{l}H_2C-CH_2\\H_2C-CH_2\end{array}\!>C<\!\begin{array}{l}OH\\CH(CH_3)\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Man kondensiert Cyclopentanon mit α-Brom-propionsäure-ester mittels Zinks in Benzol, zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure und verseift den gebildeten Cyclopentanol-(1)-[α-propionsäure]-(1)-ester (WALLACH, V. MARTIUS, *A.* **365**, 272; PERKIN, W., *B.* **42**, 147). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 58—59° (W., v. M.). — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Äthylidencyclopentan (Bd. V, S. 69) sowie die α-Cyclopentyliden-propionsäure (Bd. IX, S. 49) (W., v. M.).

16. ***1-Methyl-cyclopentanol-(3)-essigsäure-(3), 1-Oxy-3-methyl-cyclopentylessigsäure*** $C_8H_{14}O_3 = \begin{array}{l}H_2C\cdot CH_2\\CH_3\cdot HC\cdot CH_2\end{array}\!>C<\!\begin{array}{l}OH\\CH_2\cdot CO_2H\end{array}$. *B.* Aus ihren Estern durch Verseifung (WALLACH, SPERANSKI, *A.* **314**, 160). — $AgC_8H_{13}O_3$.

Methylester $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 1-Methyl-cyclopentanon-(3) auf Bromessigsäuremethylester in Gegenwart von Zinkspänen und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (W., SP., *A.* **314**, 160). — Flüssig. Kp_{12}: 110—115°.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_3 = HO\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Methyl-cyclopentanon-(3) mit Bromessigester und Zinkspänen und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (W., SP., *A.* **314**, 160; *C.* **1902 I**, 1293; SP., Ж. **34**, 22; *C.* **1902 I**, 1222). — Flüssig. Kp_{12}: 115—120° (W., SP., *A.* **314**, 160); Kp_{11}: 113—115° (W., SP., *C.* **1902 I**, 1293; SP.). Bei der Wasserabspaltung durch Erhitzen mit Kaliumdisulfat entsteht der Äthylester einer Carbonsäure $C_8H_{12}O_2$ (Bd. IX, S. 50) (W., SP.; SP.).

17. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{14}O_3 = \begin{array}{l}HO\cdot HC-CH_2\\H_2C\cdot C(CH_3)_2\end{array}\!>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1285) durch Reduktion mit großem Überschuß an Natriumamalgam im

[1]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

CO_2-Strom (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 783). — Nadeln (aus Benzol). F: 115°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol. — Mit konz. Schwefelsäure entsteht ein olivgrünes amorphes Pulver, welches an der Luft gelb wird (Schmelzpunkt über 300°; löst sich in Sodalösung mit rotbrauner, in Eisessig mit blauer Farbe). — Calciumsalz. Wenig löslich.

18. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{14}O_3$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\HO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. Besitzt nach PERKIN, THORPE (*Soc.* **85**, 141) trans-Konfiguration. — *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1284) durch Reduktion mit Natrium in siedender alkoh. Lösung (P., TH., *Soc.* **85**, 140). — Prismen (aus Wasser). F: 100—101°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure in 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2) zurückoxydiert. Wird von bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in 5-Brom-1.1-dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) übergeführt.

5. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_3$.

1. ***Cycloheptanol-(1)-essigsäure-(1), 1-Oxy-cycloheptylessigsäure, 1-Oxysuberylessigsäure, Suberol-essigsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$.

Methylester $C_{10}H_{18}O_3$ = $HO\cdot C_7H_{12}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Suberon und Bromessigsäuremethylester in Gegenwart von Zink oder von Magnesium und etwas Jod; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, VAN BEECK-VOLLENHOVEN, *A.* **314**, 156; W., *A.* **345**, 147). — Kp: 249—257°; Kp_{12}: 141—145°; D^{20}: 1,037; n_D^{20}: 1,47017 (W., v. B.-V.). — Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 150—160° entsteht Cycloheptylidenessigsäuremethylester (W., v. B.-V.; W.).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = $HO\cdot C_7H_{12}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Suberon und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von Zink oder Magnesium; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Säure (W., v. B.-V., *A.* **314**, 157; W., *A.* **345**, 147; ZELINSKY, GUTT, *B.* **35**, 2143). — Kp_{11}: 133—134°; D_1^{17}: 1,0392; n_D^{17}: 1,4686 (Z., G.).

2. ***Cyclohexanol-(1)-[α-propionsäure]-(1), α-[1-Oxy-cyclohexyl]-propionsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CH(CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3$ = $HO\cdot C_6H_{10}\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexanon und α-Brom-propionsäure-äthylester bei Gegenwart von Zink in üblicher Weise (WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 44). — Kp_{20}: 135—136°; Kp_{12}: 125—127°. — Liefert beim Erhitzen mit dem doppelten Gewicht Kaliumdisulfat auf 150° den Äthylester der Cyclohexen-(1)-[α-propionsäure]-(1).

3. ***1-Methyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2), 1-Oxy-2-methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Methylester entsteht, wenn man 1-Methyl-cyclohexanon-(2) und Bromessigsäuremethylester in Benzol mit Zink behandelt und das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure zersetzt; die Säure erhält man durch Verseifung des Methylesters (WALLACH, BESCHKE, *A.* **347**, 337, 338). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 67—68°.

Methylester $C_{10}H_{18}O_3$ = $HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. bei der Säure. — Geht beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 160—170° unter Wasserabspaltung in den Methylester einer Carbonsäure $C_9H_{14}O_2$ (Bd. IX, S. 51) über (W., B., *A.* **347**, 338).

4. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3), 1-Oxy-3-methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erwärmen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Bromessigester in Gegenwart von Zink (WALLACH, SALKIND, *A.* **314**, 151) oder Magnesium (ZELINSKY, GUTT, *B.* **35**, 2141) oder mit Jodessigester in Gegenwart von Zink (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 599) und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Säuren; man erhält die Säure durch Kochen des Esters mit alkoh. Natriumäthylat (W., S.). — Öl. — $AgC_9H_{15}O_3$ (W., S.).

Methylester $C_{10}H_{18}O_3$ = $HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Bromessigsäuremethylester in Gegenwart von Zink in üblicher Weise (WALLACH, SALKIND, *A.* **314**, 152). — Kp_{23}: 120—125°; Kp: ca. 240°.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Angenehm riechendes, bewegliches Öl. Kp: 254—256°; Kp_{21}: 127—129° (W., S.); Kp_{11}: 118° bis 119° (Z., G.); Kp_9: 119—120° (T.). D_4^0: 1,0176 (T.); D_4^{13}: 0,9984 (Z., G.); D^{18}: 1,0035 (W., S.). n_D^{18}: 1,4581 (W., S.); n_D^{13}: 1,4529 (Z., G.). Schwach linksdrehend (Z., G.).

5. ***1-Methyl-cyclohexanol-(4)-essigsäure-(4), 1-Oxy-4-methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}{OH \atop CH_2\cdot CO_2H}$.

a) Hochschmelzende Form, auch α-Form genannt. *B.* Wird neben der niedrigschmelzenden Form erhalten, wenn man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und 1 Mol.-Gew. Brom- oder Jodessigsäureäthylester in Benzol mit Magnesium behandelt, das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure zersetzt und den entstandenen Ester mit alkoh. Kalilauge verseift (MARCKWALD, METH, *B.* **39**, 1173). Analog durch Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit 1 Mol.-Gew. Bromessigsäuremethylester in Benzol durch Zusatz von 1 At.-Gew. Zink und darauffolgende Verseifung, wobei als Hauptprodukt die hochschmelzende Säure entsteht (WALLACH, EVANS, *C.* **1907 II**, 53; *A.* **347**, 344; W., *A.* **365**, 265). Man trennt die Stereoisomeren durch Krystallisation aus verd. Alkohol und aus Wasser (W., *A.* **365**, 265). Entsteht ferner neben [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-essigsäure (Bd. IX, S. 52) beim Digerieren des [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-essigsäure-äthylesters mit konz. wäßr. Bariumhydroxyd und etwas Kalilauge (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1968). — Rhombenförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 141° (W., *A.* **365**, 265). Sehr wenig löslich in Ligroin und kaltem Wasser, mäßig in heißem Wasser, leicht in den meisten organischen Mitteln (MA., ME., *B.* **39**, 1173). — Liefert bei langsamer trockner Destillation neben wenig ungesättigter Säure hauptsächlich 4-Methyl-1-methylen-cyclohexan (Bd. V, S. 74) (W., E., *A.* **347**, 345; W., *A.* **365**, 266). Beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure entsteht [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-essigsäure (MA., ME.; PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1077; HAR., HAW., PE., *Soc.* **93**, 1944). Auch der rohe — nicht näher beschriebene — Methylester wird durch Erhitzen mit $KHSO_4$ oder mit P_2O_5 in Benzol und nachfolgende Verseifung in [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-essigsäure übergeführt (W., E., *A.* **347**, 345; W., *A.* **360**, 31; **365**, 263). Beim Kochen der hochschmelzenden Säure mit Acetanhydrid entsteht 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure (Bd. IX, S. 53) (W., *A.* **365**, 266).

b) Niedrigschmelzende Form, auch β-Form genannt. *B.* s. o. — Dünne Prismen (aus Wasser); krystallisiert aus wasserhaltigen Mitteln mit Wasser; Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure: 48—50°, der wasserfreien Säure: 89—90° (WALLACH, *A.* **365**, 265). Schwer löslich in Ligroin; ziemlich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in den meisten organischen Solvenzien (MARCKWALD, METH, *B.* **39**, 1174). — Spaltet beim Kochen mit 30%iger Schwefelsäure Wasser ab unter Bildung von [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-essigsäure (MA., ME.; PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1077; HARDING, HAWORTH, PE., *Soc.* **93**, 1944). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid etwas schwieriger als die hochschmelzende Säure 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure (W., *A.* **365**, 266).

6. ***1-Methyl-cyclohexan-glykolsäure-(4), a-Oxy-4-methyl-cyclohexylessigsäure, 4-Methyl-cyclohexylglykolsäure*** $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Methyl-cyclohexyl]-bromessigsäure (Bd. IX, S. 23) durch ca. $^1/_2$-stdg. Kochen mit Sodalösung oder verd. Kalilauge (PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1082). Aus 4-Methyl-cyclohexyltartronsäure (Syst. No. 1132) durch Erhitzen auf 160° (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1368). — Tafeln (aus Äther). F: 148°; schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (PE., PO.). — Konz. Schwefelsäure spaltet bei 40° CO ab (PE., PO.). — $AgC_9H_{15}O_3$ (PE., PO.).

7. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_3 = H_2C{<}{C(OH)(CH_3)\cdot CH_2 \atop CH_2 \text{———} CH_2}{>}C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das entsprechende Lacton $C_9H_{14}O_2$ (Syst. No. 2460) entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure auf α-Cinensäure $\begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 & C(CH_3)\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot C(CH_3)_2 - O & \end{matrix}$ (Syst. No. 2572); es liefert beim Kochen mit $CaCO_3$ in Wasser das Calciumsalz der 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* **41**, 1285). — $Ca(C_9H_{15}O_3)_2$. Sechsseitige Platten (aus Wasser).

8. ***1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(4), Tetrahydroisolauronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2C{<}{CH_2 \text{——} CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Isolauronsäure (Syst. No. 1285) oder Dihydroisolauronsäure (Syst. No. 1284) mit Natrium und Alkohol (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 849). Durch Lösen des Lactons der Tetrahydroisolauronsäure $C_9H_{14}O_2$ (Syst. No. 2460) in kaltem Barytwasser (B.). — Farblose Prismen (aus Benzol

oder Benzol-Petroläther). F: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit verd. Säuren wieder das Lacton $C_9H_{14}O_2$.

9. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2), 4-Oxy-hexahydro-vic.-m-xylylsäure***[1] $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot HC{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\cdot CH(CH_3)\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CO_2H$. Gemisch von Diastereoisomeren. — *B.* Neben 1.3-Dimethyl-2-methylol-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 743) aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1285) mit Natrium und Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486; vgl. MERLING, *B.* **38**, 981). — Zähes farbloses Öl. Löslich in Wasser (H. F.). — Wird in Sodalösung durch Permanganat in der Kälte nicht entfärbt (H. F.). Beim Erhitzen entstehen Lactone (H. F.).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = HO\cdot C_6H_8(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure mit Äthyljodid (Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486). — Dickflüssiges farbloses Öl. Kp_{16}: 144—146° (H. F., D. R. P. 148207). — Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder mit Phosphorsäureanhydrid entsteht 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester (Bd. IX, S. 53) (H. F., D. R. P. 148206; *C.* **1904** I, 485).

10. ***2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1), 4-Oxy-hexahydro-asymm.-m-xylylsäure***[2] $C_9H_{16}O_3 = (HO)(CH_3)C{<}\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CO_2H$. Existiert in vier diasteroisomeren Formen, die von PERKIN, YATES (*Soc.* **79**, 1374, 1379) als Oxyhexahydroxylylsäure A, B, C und D unterschieden werden. Die Säuren A und B enthalten OH zu CO_2H in trans-Stellung, die als solche nicht isolierten Säuren C und D in cis-Stellung. — *B.* Bei Einw. von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid in Chloroform entstehen neben anderen Produkten die Lactone (Syst. No. 2460) der vier diastereoisomeren Oxyhexahydroxylylsäuren A, B, C und D. Man verwandelt die Lactone in die Oxysäuren und destilliert diese mit Wasserdampf, wobei die cis-Säuren C und D als Lactone mit dem Wasserdampf übergehen; man befreit sie von den letzten Resten der trans-Säuren A und B durch Hydrolysieren und mehrtägiges Stehenlassen, wobei die cis-Säuren von selbst in ihre Lactone übergehen, welche dann von den unveränderten trans-Säuren durch Na_2CO_3-Lösung getrennt werden; die bei der Dampfdestillation unverändert zurückgebliebenen trans-Säuren lassen sich durch Krystallisation aus Äther voneinander trennen (PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1376, 1381; vgl. LEES, PERKIN, *Soc.* **79**, 332).

a) Säure A. Blättchen (aus Wasser). F: 160°; schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr wenig in Äther (L., P., *Soc.* **79**, 345). — $AgC_9H_{15}O_3$. Niederschlag (L., P.).

b) Säure B. Prismen (aus langsam verdunstendem Wasser). F: 113°; leichter löslich in Wasser und Äther als die Säure A; gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag, verhält sich sonst wie die Säure A (L., P., *Soc.* **79**, 346).

c) Säure C und D. Über das Gemisch der Lactone vgl. Syst. No. 2460.

11. ***3-[Methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(1), δ-Oxy-camphenilonsäure*** $C_9H_{16}O_3 = \begin{smallmatrix}(CH_3)_2C(OH)\cdot HC\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zersetzung des Camphenozonids (Bd. V, S. 160) mit Wasserdampf (SEMMLER, *B.* **42**, 249). — Zähflüssiger Sirup. Löslich in Äther. — Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation zum Teil unter Bildung des entsprechenden Lactons (Syst. No. 2460) und von Säuren $C_9H_{14}O_2$.

Methylester $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C(OH)\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (SEMMLER, *B.* **42**, 250). — Flüssig. Kp_{10}: 126—127°. D^{20}: 1,0423. n_D: 1,46757.

12. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2)-essigsäure-(3), 2-Oxy-3.3-dimethyl-cyclopentylessigsäure*** $C_9H_{16}O_3 = \begin{smallmatrix}H_2C\text{——}CH_2\\ (CH_3)_2C\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-essigsäure-(3) (Syst. No. 1284) mit Natrium und Alkohol neben einer geringen Menge des entsprechenden Lactons (Syst. No. 2460) (BLANC, *C. r.* **146**, 78). — Nadeln. F: 109—110°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther. — Beständig gegen siedende 25%ige Schwefelsäure.

[1]) Bezifferung der vic.-m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

[2]) Bezifferung der asymm. m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

Hydrazid $C_9H_{18}O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C - - CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot CH(OH) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ bezw. $\begin{matrix} H_2C - - CH\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH \quad O \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ NH\cdot NH_2 \end{matrix}$. F: 137—138° (B., *C. r.* **146**, 78).

13. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), Camphonolsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ HO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Camphononsäure (Syst. No. 1284) durch elektrolytische Reduktion (BREDT, *A.* **366**, 1, Anm. 2)[1]). Das zugehörige Lacton (Camphonololacton, Syst. No. 2460) entsteht neben anderen Produkten beim Kochen der Nitrosoverbindung des akt. Aminolauronsäurelactams (Syst. No. 3180) mit 10%iger wäßr. Natronlauge; man löst das Lacton in Bariumhydroxydlösung und säuert an (NOYES, TAVEAU, *Am.* **35**, 385). — F: 189,5° (Zers.) (N., T.). Liefert bei Wasserentziehung Camphonololacton (B.). — $Ba(C_9H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Krystalle (N., T.).

14. ***1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} (HO)(CH_3)C\cdot CH(CH_3) \\ H_2C - - CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Sterisch dem Campholacton entsprechende 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1), Oxydihydrolauronolsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $HO\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Campholacton, Syst. No. 2460) entsteht aus Camphonensäure (γ-Lauronolsäure, vgl. Bd. IX, S. 55) durch kurzes Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf 100° (NOYES, *B.* **28**, 553; *Am.* **17**, 433, 434); aus Lauronolsäure (Bd. IX, S. 56) durch Erhitzen mit verd. Säuren (FITTIG, WORINGER, *A.* **227**, 8); aus Allocampholytsäure (Bd. IX, S. 55) durch Erwärmen mit ca. 60%iger Schwefelsäure (WALKER, HENDERSON, *Soc.* **67**, 342); das Lacton findet sich ferner unter den Produkten der Einw. von salpetriger Säure auf akt. Aminolauronsäure (Syst. No. 1884) (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 2948); es entsteht neben Lauronolsäure und Laurolen (Bd. V, S. 75) durch langsame Destillation von linksdrehender Camphansäure (Syst. No. 2619) (FI., W., *A.* **227**, 5). Zur Überführung in die Säure kocht man das Lacton mit Natronlauge oder Barytwasser und säuert die Lösung unter Kühlung vorsichtig an (TIE., TIG., *B.* **33**, 2946; vgl. FI., W., *A.* **227**, 10). — Prismen (aus Wasser). F: 144—145°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, schwerer in Wasser und Ligroin (TIE., TIG., *B.* **33**, 2947). — Verändert sich bei mehrtägigem Liegen im Vakuumexsiccator nicht (TIE., TIG., *B.* **33**, 2946; vgl. FI., W., *A.* **227**, 11). Zerfällt beim Destillieren im Vakuum in Campholacton, Wasser und eine bei 189° schmelzende Säure (TIE., TIG., *B.* **33**, 2947). Gibt beim Erwärmen mit etwas Salzsäure das Campholacton zurück (FI., W., *A.* **227**, 11; TIE., TIG., *B.* **33**, 2947). — $Ba(C_9H_{15}O_3)_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser; zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser unter Bildung von $BaCO_3$ (FI., W., *A.* **227**, 12).

b) ***Sterisch dem Isocampholacton entsprechende 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_3$ = $HO\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$[2]). *B.* Das Lacton (Isocampholacton, Syst. No. 2460) entsteht neben anderen Produkten aus der Nitrosoverbindung des aktiven Aminolauronsäurelactams (Syst. No. 3180) beim Kochen mit wäßr. Kalilauge (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* **35**, 1291), beim Behandeln mit Natronlauge in Gegenwart von Alkohol unter Kühlung (NOYES, TAVEAU, *Am.* **32**, 290) oder beim Kochen mit $1^1/_2$ Mol.-Gewichten 10%iger wäßr. Natronlauge (N., T., *Am.* **35**, 379); man verseift es durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (N., T., *Am.* **32**, 290). — $AgC_9H_{15}O_3$ (N., T., *Am.* **32**, 290).

Methyläthersäure $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Oxysäure (NOYES, TAVEAU, *Am.* **35**, 381). — Nadeln (aus der sodaalkalischen Lösung mit Salzsäure). F: 84°. Kp_{19}: 150—153°.

15. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(3), α-Oxy-dihydroisolauronolsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C - - CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Wird neben Isolauronolsäure erhalten, wenn man Dihydroisolauronolsäure (Bd. IX, S. 27) mit PCl_5 und Brom behandelt, das erhaltene α-Brom-dihydroisolauronolsäurechlorid in absol. Alkohol einträgt und

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat BREDT (*J. pr.* [2] **83**, 403 Anm. 3; **84**, 791) aus den Reduktionsprodukten der Camphononsäure neben der obigen, als cis-Verb. (OH und CO_2H in cis-Stellung) erkannten Säure noch die entsprechende trans-Camphonolsäure erhalten.

[2]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] die Arbeit von PORTER, NOYES, *Am. Soc.* **45**, 2366.

den entstandenen Äthylester mehrere Tage bei 35—40° mit Bariumhydroxydlösung schüttelt (NOYES, SHEPHERD, *Am.* **22**, 263; vgl. *B.* **32**, 2291). — Nadeln (aus Ligroin oder Benzol). F: 112°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leichter in Benzol. — Beim Kochen mit PbO_2 und verd. Schwefelsäure entsteht 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3) (Bd. VII, S. 26).

16. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2), Oxydihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ (HO)(CH_3)C\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ >CH·CO_2H. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen, von denen die höherschmelzende ihrerseits in den beiden enantiostereoisomeren aktiven Formen und der entsprechenden Racemform, die niedrigerschmelzende in einer aktiven und in einer wahrscheinlich nicht rein erhaltenen inaktiven Form bekannt ist.

a) ***Höherschmelzende Oxydihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = HO·$C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$, nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von NOYES, POTTER (*Am. Soc.* **34**, 1069) als trans-Form erkannt (CO_2H und OH in trans-Stellung).

α) Rechtsdrehende Form. *B.* Entsteht neben linksdrehender α-Campholytsäure (Bd. IX, S. 60) und Campholytolacton (Lacton der aktiven cis-Oxydihydro-α-campholytsäure, Syst. No. 2460) (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2937) aus rechtsdrehender Aminodihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1884) mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitritlösung (NOYES, *Am.* **17**, 424; vgl. *B.* **28**, 547). — Krystalle (aus Essigester oder Wasser). F: 132° (N.), 132° bis 133° (T., K.). Im Vakuum unzersetzt destillierbar (T., K.). Sehr wenig löslich in Ligroin, mäßig in Äther, leicht in Alkohol (N.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,97 Tle. Säure (N., PHILLIPS, *Am.* **24**, 290). $[\alpha]_D^{20}$: + 72,05° (in gesättigter wäßr. Lösung) (N., PH.); α_D: + 19° 20′ (in 33%iger alkoh. Lösung; l = 10 cm) (T., K.). — Beständig gegen Permanganatlösung (N.). Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid der linksdrehenden α-Campholytsäure (Bd. IX, S. 28) (N.; T., K.). Geht beim Erwärmen oder längerem Stehen mit verd. Schwefelsäure (1 : 1) in Isolauronolsäure (Bd. IX, S. 56) über (N.; T., K.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Lacton der trans-Oxydihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 2460) (N., POTTER, *Am. Soc.* **34** [1912], 1074; vgl. BREDT, PFEIL, *A.* **314**, 392 Anm.).

β) Linksdrehende Form. *B.* Wird, optisch nicht völlig rein, aus der inaktiven Form durch Behandeln mit Strychnin und fraktionierte Krystallisation des Gemisches der Strychninsalze erhalten (NOYES, BLANCHARD, *Am.* **26**, 287). — F: 132°.

γ) Inaktive Form. *B.* Durch Mischen der aktiven Formen (NOYES, BLANCHARD, *Am.* **26**, 287). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man das Hydrobromid der inaktiven α-Campholytsäure (Bd. IX, S. 28) in Ligroinlösung mit 10%iger Natronlauge schüttelt (N., BL., *Am.* **26**, 285). Neben inaktiver α-Campholytsäure aus inaktiver Aminodihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1884) mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit (N., PATTERSON, *Am.* **27**, 432). Wurde neben inaktiver Dioxydihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1100) von BLANC (*Bl.* [3] **25**, 83) bei der Oxydation von inaktiver α-Campholytsäure mit verd. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte erhalten. — Nadeln (aus Essigester oder Wasser). F: 173° (N., P.; BLANC). Sehr wenig löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol (BLANC). — Beständig gegen $KMnO_4$ (N., P.). Geht beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Isolauronolsäure über (N., P.).

b) ***Niedrigerschmelzende Oxydihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_3$ = HO·$C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$.

α) Aktive Form, nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Schlußtermin [1. I. 1910] von NOYES, POTTER (*Am. Soc.* **34**, 1069) als cis-Form erkannt (CO_2H und OH in cis-Stellung). — *B.* Das Lacton (Campholytolacton, Syst. No. 2460) entsteht neben linksdrehender α-Campholytsäure und rechtsdrehender trans-Oxydihydro-α-campholytsäure (s. o.) bei der Einw. von salpetriger Säure auf rechtsdrehende Aminodihydro-α-campholytsäure; man kocht es mit 15%iger Natronlauge und säuert die Natriumsalzlösung in der Kälte vorsichtig an (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2938). — Nadeln (aus Essigester). F: 121°. — Beim Behandeln mit Säuren entsteht Isolauronolsäure. — $Ba(C_9H_{15}O_3)_2$ (bei 125°). Krystallinisch.

β) Inaktive Form. *B.* Durch Hydrolyse des inaktiven Campholytolactons (Syst. No. 2460) (BLANC, *Bl.* [3] **25**, 81). — F: 121°. — Wird durch Säuren in Isolauronolsäure (Bd. IX, S. 56) übergeführt.

Eine wahrscheinlich nicht einheitliche inaktive Form der cis-Oxydihydro-α-campholytsäure wird erhalten, wenn man 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester mit $CH_3\cdot MgI$ behandelt, das Reaktionsprodukt mit Salzsäure zersetzt, das (neben anderen Produkten) gebildete ölige (wahrscheinlich nicht einheitliche) Lacton $C_9H_{14}O_2$ (inaktives „α-Campholacton", Syst. No. 2460) mit Barytwasser verseift und dann mit Salzsäure an-

säuert (PERKIN, THORPE, Soc. 85, 144). — Zähes Öl. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure oder bei kurzem Kochen mit Salzsäure leicht Wasser unter Lactonbildung.

17. ***Oxylauronsäure*** $C_9H_{16}O_3 = HO\cdot C_8H_{14}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 10%iger Natronlauge auf die mit Alkohol angefeuchtete Nitrosoverbindung des aktiven Aminolauronsäurelactams (Syst. No. 3180) unter Kühlung (NOYES, TAVEAU, *Am.* 32, 289). Der Äthylester entsteht aus dem Äthylester der Aminolauronsäure mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitritlösung unter Kühlung (NOYES, *B.* 29, 2326; *Am.* 18, 687; N., HOMBERGER, *Am. Soc.* 31, 279). — Zähes Öl. Kp_{25}: 180—185° (N., T.). Hygroskopisch (N., *Am.* 18, 688), ziemlich schwer löslich in Wasser (N., *B.* 29, 2326). — Bildet kein Lacton (N., T.). — $Cu(C_9H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Hellgrünes Pulver, sehr wenig löslich in Wasser (N., *B.* 29, 2326; *Am.* 18, 688).

Äthylester $C_{11}H_{20}O_3 = HO\cdot C_8H_{14}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{30}: 150°; D_4^{20}: 1,100; $[\alpha]_D^{23,5}$: +6,73° (NOYES, HOMBERGER, *Am. Soc.* 31, 279).

6. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***Cyclohexanol-(1)-[α-buttersäure]-(1), α-[1-Oxy-cyclohexyl]-buttersäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen von 105 g Cyclohexanon mit 210 g α-Brom-buttersäure-äthylester und 70 g Zink in 400 g Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, CHURCHILL, RENTSCHLER, *A.* 360, 55). — Kp_{16}: 145—150°. — Liefert beim Erhitzen mit $KHSO_4$ den Äthylester der α-[Cyclohexen-(1)-yl]-buttersäure oder α-Cyclohexyliden-buttersäure (Bd. IX, S. 63).

2. ***Cyclohexanol-(1)-[α-isobuttersäure]-(1), α-[1-Oxy-cyclohexyl-(1)]-isobuttersäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = HO\cdot C_6H_{10}\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 44 g Cyclohexanon mit 88 g α-Brom-isobuttersäure-äthylester und 29 g Zink in 180 g Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, MALLISON, *A.* 360, 68). — Kp_{14}: 125—135°. — Liefert beim Erhitzen mit $KHSO_4$ α-[Cyclohexen-(1)-yl]-isobuttersäure-äthylester.

3. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α-propionsäure]-(3), α-[1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl-(1)]-propionsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C{<}{CH_2 \text{——} CH_2 \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Präparat von Wallach, Evans. *B.* Durch Kochen von 100 g rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (aus Pulegon) mit 162 g α-Brom-propionsäure-äthylester und 39 g Zink in Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (W., E., *A.* 360, 51; vgl. v. BRAUN, *A.* 314, 169). — Flüssig. Kp_{13}: 133—135°. — Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ entsteht der Ester einer ungesättigten Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Bd. IX, S. 63).

b) Präparat von Zelinsky, Gutt. *B.* Wird erhalten, wenn man rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (aus Pulegon) in absol. Äther mit α-Brom- oder α-Jod-propionsäure-äthylester und Magnesium in Reaktion bringt und die entstandene Organomagnesiumverbindung mit stark verd. Essigsäure zersetzt (Z., G., *B.* 35, 2141). — Flüssig. Kp_{10}: 123° bis 124°. D_4^{19}: 0,9979. n_D^{19}: 1,4580. α_D: +0° 14′ (l = 2,5 cm). — Beim Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure entsteht der Ester einer ungesättigten Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Bd. IX, S. 63).

Verbindung $2BrMg\cdot O\cdot C_7H_{12}\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + (C_2H_5)_2O$. Krystallinisch. Löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin (Z., G., *B.* 35, 2142).

4. ***1-Methyl-cyclohexanol-(2)-[α-propionsäure]-(4), α-[3-Oxy-4-methyl-cyclohexyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot HC{<}{CH_2 \text{——} CH_2 \atop CH(OH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen des aus Dihydrocarvoxyd (Syst. No. 2364) und Hydroxylamin entstehenden Dihydrocarvoxyd-Hydroxylamins $C_{10}H_{19}O_2N$ (Syst. No. 2651) mit alkoh. Kali auf 160° in geschlossenem Rohr (SEMMLER, *B.* 36, 768). — Krystalle (aus Wasser). — Liefert mit Bromwasser in geschlossenem Rohr eine Säure $C_{10}H_{12}O_2$, außerdem eine Säure $C_{10}H_{12}O_3$. — $AgC_{10}H_{17}O_3$.

5. ***1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[α-propionsäure]-(4), α-[1-Oxy-4-methyl-cyclohexyl-(1)]-propionsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester, wahrscheinlich mit einem Diastereoisomeren gemischt, entsteht durch Behandeln von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit α-Brom-propionsäure-äthylester und Zink in siedendem Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure; bei der Verseifung des Esters wurde die im folgenden beschriebene Säure, außerdem eine vermutlich diastereoisomere, löslichere und niedriger schmelzende Form derselben erhalten (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **365**, 269; vgl. W., EVANS, *A.* **360**, 52). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin oder aus verd. Aceton). F: 110—111°; fast unlöslich in Ligroin (W., R.). — Liefert bei langsamer trockner Destillation 1-Methyl-4-äthyliden-cyclohexan (Bd. V, S. 78) (W., R.). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht α-[4-Methyl-cyclohexyliden]-propionsäure (Bd. IX, S. 64) (W., R.; vgl. W., E.).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. (Wahrscheinlich sterisch nicht einheitlich.) *B.* s. bei der Säure. — Kp_{13}: 134—136° (WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 52).

6. ***1.2.2-Trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{18}O_3 = HO \cdot HC{<}{CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2 — CH_2}{>}C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Camphonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 1284) mit Natriumamalgam (LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **81**, 22). Das Lacton („Campholid" von FORSTER, Syst. No. 2460) entsteht aus Camphorensäure (Bd. IX, S. 64) mit konz. Schwefelsäure; es liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge die Oxysäure (FORSTER, *Soc.* **69**, 56). — Nadeln (aus Essigester). F: 179° (Gasentwicklung); schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln (F.). — Mit konz. Schwefelsäure entsteht das Lacton (LA., LE.). — $Ba(C_{10}H_{17}O_3)_2$. Schuppen (F.).

7. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(2 oder 3)-carbonsäure-(2), Oxydihydrocyclogeraniumsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH(CH_3) \atop CH_2 \cdot C(CH_3)_2}{>}C{<}{OH \atop CO_2H}$ oder $H_2C{<}{CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \atop CH_2 —— C(CH_3)_2}{>}CH \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{10}H_{17}ON = HO \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CN$. *B.* Neben Cyclogeraniumsäurenitril (Bd. IX, S. 65) bei der Behandlung von Geraniumsäurenitril (Bd. II, S. 492) mit 70%iger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur (BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **15**, 1003, 1007; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* **31**, 887). Aus Cyclogeraniumsäurenitril und Schwefelsäure mittlerer Konzentration in der Wärme (BA., BO., *Bl.* [3] **15**, 1003). — Weiße Blättchen (aus Ligroin). F: 115° (BA., BO.), 118° (T., SCHM.). Kp_{10}: 135° (BA., BO.). — Addiert kein Brom und wird beim Kochen mit alkoh. Kali quantitativ in Cyclogeraniumsäurenitril verwandelt (T., SCH.).

8. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)***, δ-Oxy-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{10}H_{18}O_3 = HO \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH(CH_3) \atop CH_2 - C(CH_3)_2}{>}CH \cdot CO_2H$. Ist in 4 diastereoisomeren, optisch inaktiven Formen bekannt.

a) ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2) vom Schmelzp. 145°***, cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{10}H_{18}O_3 = HO \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CH(\overset{*}{C}H_3) \atop CH_2 - C(CH_3)_2}{>}CH \cdot CO_2H$. Enthält CO_2H, OH und $\overset{*}{C}H_3$ in cis-Stellung (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 188, 193). — *B.* Der Äthylester entsteht neben den Estern der drei Stereoisomeren und anderen Verbindungen bei der Reduktion des Isophoroncarbonsäureäthylesters (Syst. No. 1285) mit Natrium und Alkohol; man verseift die Ester durch 20-stdg. Kochen mit alkoh. Kali; die cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure wird aus dem Gemenge der dabei entstehenden Oxysäuren in Form ihres Lactons (Syst. No. 2460) abgeschieden und aus diesem durch Verseifen mit alkoh. Kali gewonnen (M., W., *A.* **366**, 151, 162, 205, 208; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486; M., *B.* **38**, 980). Das Lacton entsteht aus trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure beim Erhitzen auf 220°, beim Destillieren mit $KHSO_4$ im Vakuum, beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure, beim Erhitzen mit 82%iger wäßr. oder mit konz. äther. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (M., W., *A.* **366**, 167). — Die Säure bildet eine strahlige Krystallmasse (aus kaltem Äther), Blätter (aus Benzol). Schmilzt gegen 145°; siedet, frisch dargestellt, unter 7 mm Druck bei 175—180°; sehr leicht löslich in Äther, leicht in warmem Benzol (M., W., *A.* **366**, 163). — Lagert sich beim Aufbewahren, bisweilen spontan beim Zerreiben im Mörser sowie beim Kochen der benzolischen Lösung am Rückflußkühler in die trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure um; auch beim Destillieren im Vakuum geht der größere Teil der Säure in die trans-Form über, ein kleinerer zerfällt in Wasser und ihr Lacton (M., W., *A.* **366**, 163).

Acetat, cis-δ-Acetoxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Man fügt zu einer mit Eis gekühlten Mischung von cis- oder trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure und Acetanhydrid einen Tropfen konz. Schwefelsäure und läßt 1/2 Stde. in Eis und mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen (M., W., *A.* **366**, 165, 167). — Prismen. F: 121—122°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, weniger in Ligroin (M., W., *A.* **366**, 166). — Wird durch verd. Natronlauge fast augenblicklich zu cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure verseift (M., W., *A.* **366**, 166). Liefert mit Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur δ-Acetoxy-cyclogeraniolancarbonsäurechlorid (S. 22) (M., W., *A.* **366**, 166, 180 Anm.). Durch Behandeln mit PCl_5, Zerlegen des Chlorids mit Wasser und Verseifen entsteht trans-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure (M., W., *A.* **366**, 179).

Äthylester, cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $HO \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Lacton der cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure durch 8-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge, dann weiteres eintägiges Kochen mit überschüssigem Äthyljodid (M., W., *A.* **366**, 164). Eine weitere Bildung s. im Artikel cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure. — Farbloses, dickliches Öl. Kp_{11}: 140—147°; zerfällt beim Destillieren im Vakuum zum geringen Teil in Alkohol und Lacton (M., W., *A.* **366**, 165). — Lagert sich bei längerer Aufbewahrung allmählich in trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester um (M., W., *A.* **366**, 165). Wird durch BECKMANNsche Lösung zu δ-Keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester (Syst. No. 1284) oxydiert (M., W., *A.* **366**, 181).

b) ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2) vom Schmelzp. 154—155°***, trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ = $HO \cdot HC<\begin{matrix} CH_2 \cdot CH(\overset{*}{C}H_3) \\ CH_2 - C(CH_3)_2 \end{matrix}>CH \cdot CO_2H$. Enthält CO_2H und $\overset{*}{C}H_3$ in cis-, OH in trans-Stellung (M., W., *A.* **366**, 188, 193). — *B.* Entsteht aus der cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure beim Aufbewahren, bei längerem Kochen der Lösung in Benzol, sowie beim Destillieren im Vakuum (M., W., *A.* **366**, 163). Aus δ-Keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure (Syst. No. 1284) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (M., W., *A.* **366**, 185; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486; M., *B.* **38**, 980). Der Äthylester entsteht neben den Estern der 3 Stereoisomeren und anderen Produkten bei der Reduktion von Isophoroncarbonsäureäthylester mit Natrium und Alkohol (M., W., *A.* **366**, 151, 166 Anm.). — Prismen (aus Essigester), Kryställchen (aus Benzol). F: 154—155°; $Kp_{7,5}$: 189—190°; löst sich in ca. 40 Tln. siedendem Benzol, ist auch in Äther schwer löslich (M., W., *A.* **366**, 166). — Zerfällt beim Erhitzen auf 220°, sowie bei der Destillation mit $KHSO_4$ im Vakuum oder bei 1-stdg. Kochen mit 40%iger Schwefelsäure in Wasser und das Lacton der cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure (Syst. No. 2460) (M., W., *A.* **366**, 167). Letzteres entsteht auch bei 1-stdg. Erhitzen mit 82%iger wäßr. oder mit konz. äther. Bromwasserstoffsäure in geschlossenem Rohr auf 100°; in kalter 82%iger wäßr. Bromwasserstoffsäure löst sich die Säure unter Bildung eines losen Additionsproduktes (s. u.) (M., W., *A.* **366**, 168). Mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure wird cis-δ-Acetoxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure gebildet (M., W., *A.* **366**, 167). — Verbindung mit Bromwasserstoff $C_{10}H_{18}O_3$ + HBr. *B.* Aus fein geriebener trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure und kalter 82%iger wäßr. Bromwasserstoffsäure (M., W., *A.* **366**, 169). — Krystalle. Schmilzt gegen 110° unter HBr-Abspaltung. — Verliert schon an der Luft, leichter durch Sodalösung oder beim Kochen mit Benzol HBr unter Rückbildung von trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure.

Äthylester, trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $HO \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 2 Tle. trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure und 1 Tl. 99%iges Kaliumhydroxyd in 3 Tln. absol. Alkohol und kocht die Lösung mit 3 Tln. Äthyljodid 4—6 Stdn. unter Rückfluß (M., W., *A.* **366**, 169). Eine weitere Bildung s. o. bei der Säure. — Strahlige Krystallmasse. Kp_7: 136,5°; Kp_6: 134°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Geht beim Destillieren über $KHSO_4$ im Vakuum (10 mm) nahezu unverändert über; beim Erhitzen damit unter höherem Drucke (100—150 mm) liefert der Ester zu zwei Dritteln das Lacton der cis-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure und zu einem Drittel ein Gemenge der Ester der beiden stereoisomeren 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäuren-(2) (Δ^3-Cyclogeraniumsäuren) (Bd. IX, S. 66). Wird durch BECKMANNsche Mischung zu δ-Keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester oxydiert (M., W., *A.* **366**, 181).

Äthylester des Acetats, trans-δ-Acetoxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester $C_{14}H_{24}O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf den trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester (M., W., *A.* **366**, 170). — Farbloses Öl. Kp_8: 137—139°.

c) ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2) vom Schmelzp. 157—158°***, cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ =

$HO \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH(\overset{*}{C}H_3)}{CH_2 - C(CH_3)_2}>CH \cdot CO_2H$. Enthält CO_2H und OH in cis-, $\overset{*}{C}H_3$ in trans-Stellung (M., W., *A*. **366**, 188, 193). — *B*. Der Äthylester entsteht neben den Estern der drei Stereoisomeren und anderen Verbindungen bei der Reduktion des Isophoroncarbonsäureesters mit Natrium und absol. Alkohol; man verseift die Ester durch 20-stdg. Kochen mit alkoh. Kali; die cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure wird aus dem rohen Oxysäuregemisch in Gestalt ihres Lactons isoliert und aus diesem durch Verseifen mit siedender 25%iger Natronlauge gewonnen (M., W., *A*. **366**, 151, 173, 205, 210; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C*. **1904** I, 486; MERLING, *B*. **38**, 980). Das Lacton entsteht beim Erhitzen von trans-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure auf 300° (M., W., *A*. **366**, 176). — Krystalle (aus Benzol). F: 157—158°; Kp_7: 179,5° (M., W., *A*. **366**, 174). — Zerfällt beim Erhitzen auf 240° in Wasser und Lacton; gibt mit konz. Bromwasserstoffsäure ein gut krystallisierendes Additionsprodukt, das beim Kochen mit Sodalösung in seine Komponenten zerfällt; bei tagelanger Berührung mit der wäßr. Bromwasserstoffsäure tritt Brom in den Kern ein (M., W., *A*. **366**, 174). Spaltet beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure, ebenso beim Destillieren über $KHSO_4$ im Vakuum leicht Wasser ab unter Bildung von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2) (Δ^3-Cyclogeraniumsäure) vom Schmelzpunkt 75—76° (Bd. IX, S. 66); daneben entsteht eine geringe Menge Lacton (M., W., *A*. **366**, 174).

Acetat, cis-δ-Acetoxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B*. Durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure auf cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure unter Eiskühlung (M., W., *A*. **366**, 175). — Prismen (aus Essigester). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Essigester. — Wird durch siedende verd. Natronlauge zur cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure verseift.

Äthylester, cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Durch Lösen der cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure in alkoh. Kali und Erhitzen der Lösung mit C_2H_5I (M., W., *A*. **366**, 170 Anm.). — Geruchloses, sehr zähflüssiges Öl. Kp_5: 136,5° (M., W., *A*. **366**, 175). — Wird durch BECKMANNsche Mischung zu δ-Keto-β-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester (Syst. No. 1284) oxydiert (M., W., *A*. **366**, 180, 183).

d) ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2) vom Schmelzp. 151—152°***, trans-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ =

$HO \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH(\overset{*}{C}H_3)}{CH_2 - C(CH_3)_2}>CH \cdot CO_2H$. Enthält OH und $\overset{*}{C}H_3$ in cis-, CO_2H in trans-Stellung (M., W., *A*. **366**, 188, 193). — *B*. Durch Behandeln der cis-δ-Acetoxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure (S. 20) mit PCl_5, Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Verseifen mit alkoh. Kali (M., W., *A*. **366**, 179). Aus δ-Keto-β-cyclogeraniolancarbonsäure (Syst. No. 1284) durch Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung (M., W., *A*. **366**, 175, 185; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C*. **1904** I, 486; M., *B*. **38**, 980). Der Äthylester entsteht neben den Estern der drei Stereoisomeren und anderen Verbindungen bei der Reduktion von Isophoroncarbonsäureäthylester (Syst. No. 1285) mit Natrium und Alkohol; man verseift die Ester durch 20-stdg. Kochen mit alkoh. Kali (M., W., *A*. **366**, 151, 173, 205, 212). — Kryställchen (aus Benzol). F: 151—152°; Kp_5: 176—177° (M., W., *A*. **366**, 176). — Spaltet erst beim Erhitzen auf 300° H_2O ab unter unvollständigem Übergange in das Lacton der cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure; ist beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure wesentlich beständiger als die cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure und die trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure; liefert dabei durch primäre teilweise Umlagerung in die cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure etwas 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2) (Δ^3-Cyclogeraniumsäure) vom Schmelzpunkt 75—76°; gibt beim Destillieren über $KHSO_4$ im Vakuum nach primär erfolgter Umlagerung in die cis-Säure ebenfalls Δ^3-Cyclogeraniumsäure vom Schmelzpunkt 75—76° (M., W., *A*. **366**, 176).

Acetat, trans-δ-Acetoxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B*. Bei Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von Spuren konz. Schwefelsäure auf trans-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure unter Eiskühlung (M., W., *A*. **366**, 177). — Prismen (aus Ligroin). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Essigester.

Äthylester, trans-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Durch Lösen der trans-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure in alkoh. Kali und Erhitzen der Lösung mit Äthyljodid (M., W., *A*. **366**, 170 Anm.). — Sehr zähflüssiges farbloses Öl. Kp_5: 124° (M., W., *A*. **366**, 177). — Wird durch BECKMANNsche Mischung zu δ-Keto-β-cyclogeraniolancarbonsäureester oxydiert (M., W., *A*. **366**, 180, 183).

e) ***Derivat der 1.1.3 - Trimethyl - cyclohexanol - (5) - carbonsäure - (2)*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $HO\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2-C(CH_3)_2}>CH\cdot CO_2H$ ***von fraglicher sterischer Zugehörigkeit bezw. Einheitlichkeit.***

1.1.3 - Trimethyl - cyclohexanol - (5) - carbonsäure - (2) - äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $HO\cdot C_6H_7(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von salpetriger Säure auf trans-5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1884) (SKITA, *B.* **40**, 4180). — Kp_{12}: 144—148°.

5-Acetoxy-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-chlorid, *δ*-Acetoxy-cyclogeraniolancarbonsäurechlorid $C_{12}H_{19}O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_7(CH_3)_3\cdot COCl$. Ungewiß, ob sterisch zur cis-*δ*-Oxy-*α*- oder zur trans-*δ*-Oxy-*β*-cyclogeraniolancarbonsäure gehörig (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 180 Anm.). — *B.* Aus cis-*δ*-Acetoxy-*α*-cyclogeraniolancarbonsäure (S. 20) und Thionylchlorid bei Zimmertemperatur (M., W., *A.* **366**, 166). — Farbloses dünnes Öl. Kp_8: 129—131° (M., W., *A.* **366**, 166).

9. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2C<\substack{CH_2\ \ CH(OH)\\CH_2\cdot CH(CH_3)}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1284) mit wäßr. Dicarbonat und Natriumamalgam (Höchster Farbw., D. R. P. 136873; *C.* **1902** II, 1371). — Krystalle (aus Essigester). F: 180°; Kp_{10}: 203—205° (H. F., D. R. P. 136873). — Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes mit Calciumformiat entsteht 2.4.4-Trimethyl-Δ^6 oder Δ^5-tetrahydrobenzaldehyd (Bd. VII, S. 88) (Höchster Farbw., D. R. P. 141973; *C.* **1903** II, 78).

10. ***1.1.5 - Trimethyl - cyclohexanol - (3) - carbonsäure - (3)*** („Dihydroisophoryloxycarbonsäure") $C_{10}H_{18}O_3 = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2\\C(CH_3)_2-CH_2}>C<\substack{OH\\CO_2H}$. *B.* Wird als Gemisch zweier diastereoisomerer Formen erhalten, wenn man Dihydroisophoron durch HCN in sein Cyanhydrin überführt und dieses durch Mineralsäure verseift (Höchster Farbw., D. R. P. 141699; *C.* **1903** I, 1244). Die sterisch einheitlichen Formen der Säure erhält man durch Verseifen ihrer Amide (s. u.) (H. F.).

„cis"-Form. F: 113°.

„trans"-Form. F: 130°.

Amid („Dihydroisophoryloxycarbonsäureamid") $C_{10}H_{19}O_2N = HO\cdot C_6H_7(CH_3)_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht als Gemisch zweier diastereoisomerer Formen aus Acetyldihydroisophoroncyanhydrin (s. u.) durch Mineralsäuren; mit Äther geht „cis"-Amid in Lösung, „trans"-Amid bleibt ungelöst (H. F., D. R. P. 141699; *C.* **1903** I, 1244).

„cis"-Form. Nadeln (aus Benzol). F: 128—129°. Kp_{15}: 190°.

„trans"-Form. Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 196°. Kp_{38}: 210°. — Beim Destillieren mit Kaliumdisulfat im Vakuum entstehen Cyclogeraniolencarbonsäureamid und Cyclogeraniolencarbonsäurenitril (Bd. IX, S. 66).

Nitril, Dihydroisophoron-cyanhydrin $C_{10}H_{17}ON = HO\cdot C_6H_7(CH_3)_3\cdot CN$. Wohl Gemisch zweier diastereoisomerer Formen. — *B.* Aus Dihydroisophoron (Bd. VII, S. 30) mit KCN und H_2SO_4 in wäßr.-alkoh. Lösung (H. F., D. R. P. 141699; *C.* **1903** I, 1244). — Dickes hellgelbes Öl. — Zerfällt bei der Vakuumdestillation in Dihydroisophoron und HCN. Gibt mit Mineralsäure die „cis"- und „trans"-Form der Säure.

Acetat des Nitrils, Acetyl-dihydroisophoron-cyanhydrin $C_{12}H_{19}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_7(CH_3)_3\cdot CN$. Wohl Gemisch zweier diastereoisomerer Formen. — *B.* Aus Dihydroisophoroncyanhydrin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (H. F., D. R. P. 141699; *C.* **1903** I, 1244). — Farbloses dickliches Öl; riecht in starker Verdünnung schwach nach Veilchen. Kp_{17}: 146°. In Wasser unlöslich; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol. — Mineralsäuren geben zwei diastereoisomere Amide (s. o.).

11. ***1-Methyl-cyclopentanol-(1)-[α-isobuttersäure-]-(3), α-[3-Oxy-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäure, Oxydihydro-α-fencholensäure*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $\substack{H_2C\cdot CH_2\\(HO)(CH_3)C\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Die sterischen Beziehungen zwischen den beiden unter a) und b) aufgeführten Formen sind unaufgeklärt.

a) ***Oxydihydro-α-fencholensäure vom Schmelzp. 106°*** $C_{10}H_{18}O_3 = HO\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (F: 77—78°, Syst. No. 2460) entsteht aus rechtsdrehender *α*-Fencholensäure (Bd. IX, S. 67) (CZERNY, *B.* **33**, 2293; SEMMLER, *B.* **39**, 2853) oder aus *γ*-Fencholensäure (Bd. IX, S. 73) (S., BARTELT, *B.* **40**, 438) mit konz. Schwefelsäure,

als Nebenprodukt auch bei der Oxydation von Dl-Fenchylalkohol (Bd. VI, S. 70) mit Dichromat und Schwefelsäure (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **42**, 2701); zur Überführung in die Säure schüttelt man das Lacton 2 Tage mit kaltem verd. wäßr. Alkali (S.) oder erwärmt es mit 10%iger Kalilauge (BL., Z.). — F: 105—107° (S.; S., BA.), 106—107° (BL., Z.). Löslich in 20 Tln. siedendem Wasser (BL., Z.). $[\alpha]_D^{20}$: $-3^{\circ}31'$ (in Alkohol; p = 10,11) (BL., Z.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung das Lacton (BL., Z.). Bei 2-stdg. Kochen mit 25%iger Schwefelsäure entstehen α-Fencholensäure und Lacton (BL., Z.).

b) ***Oxydihydro-α-fencholensäure vom Schmelzp. 113—114°*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $HO \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *Ch. Z.* **29**, 1313; *B.* **39**, 2582. — *B.* Das Nitril entsteht neben dem Nitril der Dihydro-α-fencholensäure (Bd. IX, S. 31), wenn man bei ca. 105° durch [d-Fenchon]-imid (Bd. VII, S. 98) 36—48 Stdn. Luft leitet; es liefert bei 4-stdg. Kochen mit 5 Tln. 30%iger alkoh. Kalilauge neben dem Kaliumsalz der Säure deren Amid (s. u.) (MAHLA, *B.* **34**, 3783). Aus ihrem Lacton (F: 72°; Syst. No. 2460) erhält man die Säure durch längeres Kochen mit Alkalilauge (M.). — Harte Krystalle (aus Essigester). F: 113—114°. Löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin. — Geht beim Erhitzen mit Wasser teilweise in ihr Lacton über.

Amid $C_{10}H_{19}O_2N$ = $HO \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — — F: 78°; leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser (M., *B.* **34**, 3781). — Läßt sich durch verd. Salzsäure in das Lactam (Syst. No. 3180) überführen.

Nitril $C_{10}H_{17}ON$ = $HO \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Schwach riechendes Öl; Kp_{23}: 153—154°; D^{15}: 0,9792; unlöslich in Wasser; n_D^{18}: 1,46464; α_D^{18}: -8° (l = 10 cm) (M., *B.* **34**, 3781).

12. ***2-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1) (?)*** $C_{10}H_{18}O_3$ =

$$\begin{array}{l} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ HO \cdot HC \text{——} CH_2 \end{array} \Big> C \Big< \begin{array}{l} CO_2H \\ CH(CH_3)_2 \end{array}$$

(?). Existiert in 2 diastereoisomeren, optisch inaktiven Formen.

a) ***2-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1) (?) vom Schmelzp. 137—138°, „cis-γ-Oxymethylisopropylcyclopentancarbonsäure"*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6(OH) \cdot CO_2H$ (?). Enthält CO_2H und OH in cis-Stellung (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 199). — *B.* Der Äthylester entsteht neben der entsprechenden trans-Verbindung und den 4 diastereoisomeren δ-Oxy-cyclogeraniolancarbonsäure-estern in geringer Menge bei der Reduktion des aus Isopropylidenacetessigester und Natriumacetessigester gewonnenen Estergemisches (rohen Isophoroncarbonsäureäthylesters) mit Natrium und Alkohol; die Säure wird aus dem durch Verseifung erhaltenen Roh-Oxysäuregemisch in Form ihres Lactons abgeschieden und daraus durch Verseifen mit verd. Natronlauge gewonnen (M., W., *A.* **366**, 151, 197, 200, 205, 207; vgl. M., *B.* **38**, 980). Das Lacton (Syst. No. 2460) entsteht durch Erhitzen der entsprechenden trans-Säure (s. u.) auf 270—280°, sowie beim Destillieren dieser Säure im Vakuum über $KHSO_4$ oder beim Kochen derselben mit 40%iger Schwefelsäure (M., W., *A.* **366**, 201). — Die Säure bildet Prismen (aus Essigester), Nadeln (aus Benzol). F: 137—138°; leicht löslich in Alkohol, mäßig in Essigester, schwer in Äther und Benzol (M., W., *A.* **366**, 200). — Zerfällt, 1—2° über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bei der Vakuumdestillation oder bei kurzem Aufkochen mit 10%iger Schwefelsäure, in Wasser und Lacton (M., W., *A.* **366**, 200).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Kochen des Kaliumsalzes der Säure mit Äthyljodid in Alkohol (M., W., *A.* **366**, 200). Eine weitere Bildung s. bei der Säure. — Farbloses dickliches Öl. — Zerfällt beim Destillieren im Vakuum glatt in Alkohol und Lacton. Wird durch BECKMANNsche Mischung zu 2-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (?) (Syst. No. 1284) oxydiert.

b) ***2-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1) (?) vom Schmelzp. 185—186°, „trans-γ-Oxymethylisopropylcyclopentancarbonsäure"*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6(OH) \cdot CO_2H$ (?). Enthält CO_2H und OH in trans-Stellung (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 199). — *B.* Quantitativ durch Reduktion von 2-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 1284) mit Natrium und Alkohol (M., W., *A.* **366**, 204). Eine weitere Bildung s. bei der cis-Säure; läßt sich als freie Oxysäure aus dem rohen Oxysäuregemisch isolieren (M., W., *A.* **366**, 151, 197, 201, 205, 211; vgl. M., *B.* **38**, 980). — Prismen (aus Essigester). F: 185—186°; Kp_8: 192°; leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol (M., W., *A.* **366**, 201). Beim Erhitzen auf 270—280°, beim Destillieren im Vakuum über $KHSO_4$ sowie beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure entsteht das Lacton der „cis"-Säure; vereinigt sich in der Kälte mit HBr zu

einer gut krystallisierten additionellen Verbindung, die beim Erhitzen mit Sodalösung in ihre Komponenten gespalten wird (M., W., *A.* **366**, 201).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Analog derjenigen des Esters der „cis"-Säure (M., W., *A.* **366**, 202). — Farbloses dickliches Öl. Kp_6: 129,5°. — Wird durch BECKMANNsche Mischung zu 2-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (?) oxydiert.

13. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1) (?), Oxyfencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = \frac{(HO)[(CH_3)_2CH]C\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2} > C(CH_3)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei der Einw. von siedendem Alkali auf das Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2460), welches durch Oxydation von rechtsdrehender Fencholsäure (Bd. IX, S. 32) mit alkal. $KMnO_4$, dann Ansäuern und Destillieren mit Wasserdampf, entsteht (WALLACH, *A.* **369**, 87, 93). — Prismatische Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 80—81°. — Liefert beim Erwärmen mit 5%iger Schwefelsäure das Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ zurück.

Natriumsalz. Blätter. Schwer löslich in Alkali.

14. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Oxy-dihydro-β-fencholensäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = \frac{(CH_3)_2C(OH)\cdot HC\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2} > C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2460) entsteht durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf β-Fencholensäure (Bd. IX, S. 67) (SEMMLER, *B.* **39**, 2855); es liefert bei 24-stdg. Schütteln mit verd. Natronlauge die Oxysäure (S., BARTELT, *B.* **39**, 3961). — F: 110° (S., BA.).

15. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{18}O_3 = \frac{H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]}{H_2C \quad CH(CH_3)} > C < \frac{OH}{CO_2H}$. *B.* Durch Erhitzen des Buccocamphers (Bd. VII, S. 566) mit alkoh. Kali auf 150—160° (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1168; vgl. SHIMOYAMA, *Ar.* **226**, 409). — Nadeln (aus Wasser). F: 94°; Kp_{14}: 167—168° (SE., MC K.). — Bei der Oxydation mit Bleidioxyd in saurer Lösung entsteht ein 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 32) (SE., MC K.). — Das Silbersalz ist schwer löslich (SE., MC K.).

Methylester $C_{11}H_{20}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{13}: 104—105°; D^{20}: 1,0008; n_D: 1,45512 (SE., MC K., *B.* **39**, 1168).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12}: 120°; D^{21}: 0,984; n_D: 1,45162 (SE., MC K., *B.* **39**, 1168).

Acetat des Äthylesters $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_9: 125—130°; D^{20}: 1,01; n_D: 1,45112 (SE., MC K., *B.* **39**, 1168).

16. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-essigsäure-(2) (?), 3-Oxy-1.2.2-trimethyl-cyclopentylessigsäure (?)*** $C_{10}H_{18}O_3 = \frac{H_2C\text{---}CH_2}{HO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2} > C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Man behandelt das Natriumsalz der aus Campherchinon mit kalter konz. Schwefelsäure erhältlichen 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-essigsäure-(2) (?) (Syst. No. 1284) in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam unter Durchleiten von CO_2 (MANASSE, SAMUEL, *B.* **35**, 3833). — Nadeln (aus Wasser) mit 1 Mol. H_2O, welches bei 80° entweicht; die wasserfreie Säure läßt sich aus Benzol umkrystallisieren. F: 133—134°. — Löslich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit roter, bald violett werdender Farbe.

17. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-essigsäure-(3), 2-Oxy-2.3.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Oxydihydro-β-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = \frac{H_2C\text{---}CH_2}{(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)(OH)} > CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Jodwasserstoff-Additionsprodukt der β-Campholensäure (Bd. IX, S. 69, Zeile 4 v. u.) beim Liegen an feuchter Luft oder beim Behandeln mit Wasser (BÉHAL, *Bl.* [3] **13**, 843). Das Amid (S. 25) entsteht bei mehrmonatigem Stehen von feuchtem Isoaminocampher (Syst. No. 1873); es liefert beim Erhitzen mit Säuren das Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (TIEMANN, *B.* **30**, 329). Das Lacton (Syst. No. 2460) entsteht ferner aus Campheroxim (Bd. VII, S. 112) durch Behandeln mit mäßig konz. Schwefelsäure, Zusatz von Wasser und längeres Kochen (T., *B.* **30**, 404); aus β-Campholensäure (Bd. IX, S. 69) durch Erhitzen mit Säuren (T., *B.* **28**, 2170), quantitativ durch kurzes Aufkochen mit konz. Jodwasserstoffsäure (T., *B.* **30**, 405); aus α-Campholensäureamid bei raschem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (T., *B.* **29**, 3010); aus dem Jodwasserstoff-Additionsprodukt des α-Campholensäureamids (Bd. IX, S. 72, Zeile 13 v. o.) durch mehrtägiges Liegenlassen an feuchter Luft, dann Erhitzen mit Natriumdicarbonat-

lösung (Béhal, C. r. **120**, 928; Bl. [3] **13**, 838); neben flüssigem 1.1.2-Trimethyl-3-[3²-methopropylol-(3²)]-cyclopentanol-(2) (Bd. VI, S. 751) durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-essigsäure-(3)-äthylester und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (Blanc, C. r. **146**, 79); aus salzsaurem Isoaminocampher beim Stehen der wäßr. Lösung (T., B. **28**, 1084, 2170); aus dem Lactam $C_{10}H_{17}ON$ (Syst. No. 3180), welches bei der Destillation von Isoaminocampher unter gewöhnlichem Druck entsteht, beim Stehen mit Mineralsäuren (T., B. **30**, 329). Zur Überführung in die Säure kocht man das Lacton mit ca. $^1/_3$ seines Volums 30%iger Natronlauge und säuert die wäßr. Natriumsalzlösung vorsichtig mit verd. Schwefelsäure an (T., B. **30**, 405, 408). — Die Säure krystallisiert in Nädelchen (aus Äther mit Ligroin). F: 105°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser, ziemlich in warmem Benzol, leicht in Äther, Alkohol, Essigester, Chloroform (T., B. **30**, 408). Optisch inaktiv (vgl. T., B. **30**, 407). — Zerfällt beim Aufbewahren oder beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Wasser und Lacton (T., B. **30**, 408). Sehr beständig gegen $KMnO_4$ (T., B. **28**, 2172). — Ammoniumsalz. F: 138°; zerfällt bei 200° in NH_3, H_2O und Lacton (T., B. **30**, 408). — $NaC_{10}H_{17}O_3$. Aus dem basischen Salz durch Einleiten von CO_2 in die alkoh. Lösung, Filtrieren und Fällen mit Äther; schmilzt nicht bis 250° (T., B. **30**, 406, 408). — Basisches Natriumsalz. Aus der durch Einw. von 30%iger Natronlauge auf das Lacton erhaltenen Lösung durch Zusatz von wenig Alkohol und Fällen mit Äther (T., B. **30**, 405). Prismen. F: 89°.

Amid $C_{10}H_{19}O_2N = HO \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. s. bei der Säure. Krystalle (aus Essigester); F: 184°; sublimierbar; kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther (Tiemann, B. **30**, 329). — Beim Erhitzen mit Säuren entsteht das Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (T.).

18. ***1.2.2-Trimethyl-1-methylol-cyclopentan-carbonsäure-(3), „β-Oxycampholsäure"*** $C_{10}H_{18}O_3 = \begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ (HO \cdot CH_2)(CH_3)C \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$. B. Das Bariumsalz entsteht, wenn man das salzsaure Salz der „β-Aminocampholsäure" (Syst. No. 1884) in schwach salzsäurehaltigem Wasser mit $NaNO_2$ behandelt, die Lösung ausäthert und den Rückstand der äther. Lösung mit $Ba(OH)_2$ kocht (Rupe, Splittgerber, B. **40**, 4318). — In freier Form unbeständig; geht in das Lacton (Syst. No. 2460) über. — $Ba(C_{10}H_{17}O_3)_2$. Feinkrystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

19. ***1.1-Dimethyl-4-[äthylol-(4¹)]-cyclobutan-essigsäure-(2), 2.2-Dimethyl-3-[a-oxy-äthyl]-cyclobutylessigsäure, Pinolsäure*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot HC < \begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Die Anwesenheit der drei asymmetrischen Kohlenstoffatome läßt die Existenz von diastereoisomeren Formen als möglich erscheinen. Die sterischen Beziehungen der beiden unter a) und b) aufgeführten Säuren sind indessen nicht bekannt. Bei beiden ist auch die sterische Einheitlichkeit ungewiß.

a) Aktive Pinolsäure. B. Durch 6—7-stdg. Erhitzen von 8 g öliger rechtsdrehender Pinonsäure (Syst. No. 1284) mit 10 g Kaliumhydroxyd in 20 g Alkohol in geschlossenem Rohr auf 185—200° (Tiemann, Kerschbaum, B. **33**, 2665). — Nädelchen (aus Wasser). F: 114—115°. Kp_{25}: 198—200°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. α_D: —7° (in 33%iger alkoh. Lösung; l = 10 cm). Liefert mit warmem wäßr. $KMnO_4$ wieder ölige Pinonsäure.

b) Inaktive Pinolsäure. B. Aus fester inaktiver Pinonsäure analog der aktiven Form (Tiemann, Kerschbaum, B. **33**, 2663). — Nädelchen (durch Verdunsten der wäßr. Lösung oder aus Essigester-Lösung). Schmilzt, vorher erweichend, bei 99—100°. Kp_{20}: 195—205°. Unlöslich in Ligroin, ziemlich gleich schwer löslich in heißem und kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Essigester. — Gibt durch Oxydation mit $KMnO_4$ inaktive Pinonsäure. — Bleisalz. Krystallinisch (aus Wasser).

20. ***Oxycarbonsäure*** $C_{10}H_{18}O_3$, von Tiemann (B. **30**, 409) als „anti-Oxydihydrocampholensäure" bezeichnet. Konstitution vielleicht $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ HO \cdot HC - CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; vgl. dazu Barbier, Grignard, Bl. [4] 7, 550. — B. Aus der durch Oxydation von rechtsdrehender α-Campholensäure erhältlichen, bei 98—99° schmelzenden linksdrehenden Oxocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 1284) durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. alkoh. Kalilauge auf 280° in geschlossenem Rohr (T.). — Nadeln. F: ca. 105°. Destilliert unzersetzt. — Liefert mit Oxydationsmitteln wieder die Oxocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

21. ***Oxycarbonsäure** $C_{10}H_{18}O_3$ **aus Fencholsäure.*** *B.* Wird als Nebenprodukt erhalten, wenn man das durch Oxydation von rechtsdrehender Fencholsäure (Bd. IX, S. 32) mit wäßr.-alkal. Permanganatlösung und Wasserdampfdestillation der angesäuerten Lösung erhältliche Lactongemisch $C_{10}H_{16}O_2$ mit verd. Natronlauge erwärmt (WALLACH, *A.* **369**, 88). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 110—112°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure ein mit Wasserdampf flüchtiges, bei niederer Temperatur erstarrendes Lacton.

7. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_3$.

1. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α-buttersäure]-(3), α-[1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl-(1)]-buttersäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit α-Brom-buttersäure-äthylester und Zink in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **360**, 59). — Kp_{15}: 165—170°. — Liefert beim Erhitzen mit $KHSO_4$ den Äthylester einer Säure $C_{11}H_{18}O_2$ (Bd. IX, S. 75).

2. ***1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[α-buttersäure]-(4), α-[1-Oxy-4-methyl-cyclohexyl-(1)]-buttersäure*** $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters, der, mit (durch Wasserabspaltung entstandenem) ungesättigtem Ester gemischt (vgl. Bd. IX, S. 76 unter No. 2), beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit α-Brom-buttersäure-äthylester und Zink in Benzol entsteht (WALLACH, RENTSCHLER, *A.* **360**, 64). — Krystalle (aus Ligroin). F: 100—101°.

3. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[α-isobuttersäure]-(3), α-[1-Oxy-3-methyl-cyclohexyl-(1)]-isobuttersäure, m-Menthanol-(3)-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_{20}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man bringt rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester, Äther und Magnesium in Reaktion und zerlegt die entstandene Organomagnesiumverbindung mit verd. Essigsäure (ZELINSKY, GUTT, *B.* **35**, 2143). Durch Kochen von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Zink in Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, CHURCHILL, *A.* **360**, 75; vgl. v. BRAUN, *A.* **314**, 173). — Kp_{14}: 134—136° (W., CH.); Kp_{12}: 131—132°; D_4^{18}: 1,00; n_D^{18}: 1,4626; $α_D$: +0° 24′ (l = 2,5 cm) (Z., G.). — Gibt beim Erhitzen auf 150—160° (W., CH.; vgl. v. B.) oder beim Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure (Z., G.) den Äthylester einer Säure $C_{11}H_{18}O_2$ (Bd. IX, S. 76, No. 4).

4. ***1-Methyl-cyclohexanol-(4)-[α-isobuttersäure]-(4), α-[1-Oxy-4-methyl-cyclohexyl-(1)]-isobuttersäure, p-Menthanol-(4)-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_{20}O_3 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{24}O_3 = HO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester und Zink in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *B.* **39**, 2504; W., CHURCHILL, *A.* **360**, 70). — Kp_{16}: 148—150° (W.; W., CH.). — Durch Erhitzen mit $KHSO_4$ entsteht 1-Methyl-cyclohexen-(3)-[α-isobuttersäure]-(4)-äthylester (Bd. IX, S. 76) (W., CH.).

8. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_3$.

1. ***2-[Pentylol-(2¹)]-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-[α-Oxy-n-amyl]-hexahydrobenzoesäure, Dihydrosedanolsäure*** $C_{12}H_{22}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 — CH_2}{CH_2\cdot CH(CO_2H)}>CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Sedanonsäure (Syst. No. 1285) oder Sedanolsäure (S. 36) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 1424, 1428). — Nadeln (aus Essigester). F: 131° (C., S., *B.* **30**, 1428). Unlöslich in Petroläther, löslich in Äther und Benzol (C., S., *B.* **30**, 1425). — Geht leicht — sofort beim Kochen in Eisessig oder durch Lösen in Acetylchlorid — in Butylhexahydrophthalid (Syst. No. 2460) über (C., S., *B.* **30**, 1425).

2. ***1-Methyl-cyclohexanol-(3)-[β-isovaleriansäure]-(4), β-[2-Oxy-4-methyl-cyclohexyl]-isovaleriansäure, [3-Oxy-p-menthyl-(8)]-essigsäure,***

Menthol-essigsäure-(8) (Pulegol-Essigsäure) $C_{12}H_{22}O_3$ = $CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CH_2}{CH_2 \cdot CH(OH)}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man führt das (aus Pulegon und Malonester erhältliche) Ketodilacton $CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2 \quad C-O-CO-CH}>CH—C(CH_3)_2$ [C—O—CO; O—CO] (s. bei [3-Oxo-p-menthyl-(8)]-malonsäure, Syst. No. 1331a) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol und Ansäuern mit Schwefelsäure in das bei 32—33° schmelzende Lacton der [3-Oxy-p-menthyl-(8)]-essigsäure $C_{12}H_{20}O_2$ (Syst. No. 2460) über und kocht dieses mit Barytwasser (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 21; V., KÖTHNER, *A.* **345**, 166; V., MAY, KÖNIG, *A.* **345**, 199). — $Ba(C_{12}H_{21}O_3)_2$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (V., M., K.).

3. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2), 1-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-cyclohexylessigsäure, [2-Oxy-p-menthyl-(2)]-essigsäure, Carvomenthol-essigsäure-(2)*** $C_{12}H_{22}O_3$ = $CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{————} CH_2}{C(OH)(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters, der durch Kochen von inakt. Carvomenthon (Bd. VII, S. 36) mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure entsteht (WALLACH, THÖLKE, *A.* **323**, 155). — $AgC_{12}H_{21}O_3$.

Äthylester $C_{14}H_{26}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Cedernähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 162—164° (W., TH., *A.* **323**, 154). — Liefert beim Erhitzen mit $KHSO_4$ den Äthylester einer ungesättigten Säure $C_{12}H_{20}O_2$ (Bd. IX, S. 78).

4. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3), 1-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-cyclohexylessigsäure, [3-Oxy-p-menthyl-(3)]-essigsäure, Menthol-essigsäure-(3)*** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{————} CH_2}{CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2H)}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Der Methylester entsteht durch Kochen von Menthon mit Bromessigsäuremethylester und Zink in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, SCHELLACK, *A.* **353**, 314; *C.* **1907** II, 54), der Äthylester analog mit Bromessigsäureäthylester; man verseift durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (W., THÖLKE, *A.* **323**, 152). — Krystalle. F: 82—83°; Kp_{11}: 193—197° (W., SCH.). — Gibt mit HBr in Eisessig [3-Brom-menthyl-(3)]-essigsäure (Bd. IX, S. 39) (W., SCH.). — $AgC_{12}H_{21}O_3$ (W., TH.).

Methylester $C_{13}H_{24}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — F: 32—33°; Kp_{10}: 136—137° (W., SCHELLACK, *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 314).

Äthylester $C_{14}H_{26}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Cedernartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 150—152° (W., THÖLKE, *A.* **323**, 151). — Durch Erhitzen mit $KHSO_4$ und Verseifen des Reaktionsproduktes erhält man eine Carbonsäure $C_{12}H_{20}O_2$ (Bd. IX, S. 78) und ein Lacton $C_{12}H_{20}O_2$ (Syst. No. 2460) (W., TH.; W., SCHELLACK, *C.* **1907** II, 54; *A.* **353**, 315).

9. Oxy-carbonsäuren $C_{22}H_{42}O_3$.

1. ***Phellonsäure*** $C_{22}H_{42}O_3$ s. Syst. No. 4876.

2. ***Isophellonsäure*** $C_{22}H_{42}O_3$ s. Syst. No. 4876.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_8O_3$.

1. ***Cyclopenten-(2 oder 3)-ol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_6H_8O_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC:CH}{H_2C \cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CO_2H}$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC \cdot CH_2}{HC \cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CO_2H}$.

Hexachlor-cyclopenten-(2 oder 3)-ol-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_2O_3Cl_6 = HO \cdot C_5Cl_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **296**, 135 ff.; Z., MEYER, *A.* **367**, 1 Anm. 3, 7. — *B.* Durch Auflösen von Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) (Bd. VII, S. 575) in Soda oder Natriumacetat und Fällen mit Salzsäure (Z., KÜSTER, *B.* **21**, 2725). — Wasserfreie Prismen (aus Benzin), Krystalle mit $1H_2O$ aus verd. Essigsäure); F: 111°; in wäßr. Lösung

wenig beständig (Z., K., *B.* **21**, 2726). — Wandelt sich bei 120—140° in eine isomere Säure vom Schmelzpunkt 186° (s. u.) um; dieselbe Umwandlung erfolgt bei Gegenwart von trocknem Brom bei 100° (Z., K., *B.* **23**, 824, 830). Beim Erhitzen mit 5 Tln. Brom und 5 Tln. Wasser auf 100° im Druckrohr entsteht Pentachlorbromcyclopenten-(1)-on-(4) (?) (Bd. VII, S. 50) (Z., K., *B.* **23**, 830, 2206). Die Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure bei Gegenwart von Salzsäure (Z., K., *B.* **21**, 2727) oder mit Chlor in Gegenwart von Natriumacetat (Z., K., *B.* **23**, 2205) führt zu dem niedrigschmelzenden Hexachlor-cyclopentenon (Bd. VII, S. 49). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser bildet sich Perchlorindon (Bd. VII, S. 384) (Z., K., *B.* **21**, 2726; Z., GÜNTHER, *A.* **272**, 253; vgl. Z., M., *A.* **367**, 3). Durch Verreiben der Oxysäure mit PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man ein saures Phosphat (s. u.) (Z., K., *B.* **23**, 829 Anm.). Mit Acetylchlorid entsteht ein leicht lösliches Acetat vom Schmelzpunkt 85° (Z., K., *B.* **21**, 2727). — $Ba(C_6HO_3Cl_6)_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$. *B.* Durch Neutralisieren einer alkoh. Lösung der Oxysäure mit festem Baryt (Z., K., *B.* **21**, 2726). Nadeln. Zersetzt sich gegen 50°.

Saures Phosphat $C_6H_3O_6Cl_6P = (HO)_2OP \cdot O \cdot C_5Cl_6 \cdot CO_2H$. *B.* Man verreibt die bei 111° schmelzende Hexachlorcyclopentenolcarbonsäure mit PCl_5, zerlegt das Produkt durch Wasser und fällt die Lösung mit konz. Salzsäure (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 829 Anm.). — Blättchen oder Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 150°.

Methylester $C_7H_4O_3Cl_6 = HO \cdot C_5Cl_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der bei 111° schmelzenden Hexachlorcyclopentenolcarbonsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure; entsteht leichter durch Kochen von Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.4 oder 4.5) (Bd. VII, S. 575) mit Methylalkohol (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **21**, 2726). — Nadeln (aus Benzin). F: 62°. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

Äthylester $C_8H_6O_3Cl_6 = HO \cdot C_5Cl_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (Z., K., *B.* **21**, 2726). — Prismen (aus Alkohol). F: 121°.

2. ***Cyclopenten-(3 oder 2)-ol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_6H_8O_3$ = $\begin{matrix} HC \cdot CH_2 \\ HC \cdot CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HC : CH \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$.

Hexachlor-cyclopenten-(3 oder 2)-ol-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_2O_3Cl_6 = HO \cdot C_5Cl_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* **296**, 135 ff.; Z., MEYER, *A.* **367**, 1 Anm. 3, 7. — *B.* Beim Erhitzen der isomeren bei 111° schmelzenden Säure (S. 27) auf 120—140°, oder in Gegenwart von trocknem Brom auf 100° (Z., KÜSTER, *B.* **23**, 824, 830). — Nadeln (aus Wasser durch konz. Salzsäure); benzolfreie Nadeln (aus heißem Benzol); rasch verwitternde Krystalle (aus Benzol oder Äther durch Benzin), die Benzol bezw. Äther enthalten. F: 186° (Zers.); ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Benzin, leicht in Essigsäure und heißem Benzol (Z., K., *B.* **23**, 824, 825). — Beständig gegen konz. Salpetersäure; wird von Schwefelsäure unter HCl-Abspaltung zersetzt (Z., K., *B.* **23**, 826). Wird von CrO_3 in Essigsäure unter Bildung einer Verbindung $C_{10}H_2O_3Cl_{10}$ [Krystalle (aus Äther + Benzin)] und des hochschmelzenden Hexachlorcyclopentenons (Bd. VII, S. 50) oxydiert (Z., K., *B.* **23**, 826, 2203). Dieses Keton entsteht auch bei der Oxydation mit Chlor (in Wasser) oder mit Natriumhypochlorit (in Essigsäure), während die Einw. von Brom oder Natriumhypobromit zum Pentachlorbromcyclopenten-(1)-on-(4) (?) (Bd. VII, S. 50) führt (Z., K., *B.* **23**, 826, 2203 ff.). Die wäßr. Lösung der Oxysäure zersetzt sich leicht (Z., K., *B.* **23**, 826), beim Erwärmen erhält man zunächst ein Diketon $C_{10}O_2Cl_8$ (Bd. VII, S. 704), dann Perchlorindon (Bd. VII, S. 384) (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 254; ZINCKE, MEYER). Durch Erhitzen der Oxysäure mit PCl_5 auf 120—180° und Zersetzung des Produktes mit Eis erhält man neben dem hochschmelzenden Hexachlorcyclopentenon und anderen Stoffen das saure Phosphat (s. u.) (Z., K., *B.* **23**, 828). — $Ba(C_6HO_3Cl_6)_2 + 2H_2O$. Feine verfilzte Nadeln. Zersetzt sich bei 40° (Z., K., *B.* **23**, 826).

Acetat $C_8H_4O_4Cl_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_5Cl_6 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der bei 186° schmelzenden Hexachlor-cyclo-pentenolcarbonsäure mit Acetylchlorid (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 827). — Die aus Äther-Benzin erhaltenen Krystalle schmelzen bei 65°, die im Vakuum getrockneten bei 130°. — $Ba(C_8H_3O_4Cl_6)_2$ (im Vakuum getrocknet). Glänzende Flitter. Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther.

Saures Phosphat $C_6H_3O_6Cl_6P = (HO)_2OP \cdot O \cdot C_5Cl_6 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt die bei 186° schmelzende Hexachlorcyclopentenolcarbonsäure mit 0,75 Tln. PCl_5 rasch auf 120°, dann langsam auf 180°, läßt dann erkalten, zerstört die Chloride durch wenig Eis und behandelt das Produkt wiederholt mit kaltem Wasser; die wäßr. Auszüge fällt man durch konz. Salzsäure (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 828). — Silberglänzende Schuppen mit $2^1/_2$ (?) H_2O. Schmilzt lufttrocken bei 170°, die im Vakuum entwässerte Substanz schmilzt erst bei 215° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in salzsäurehaltigem. Wird durch kaltes Wasser langsam verseift.

Methylester des Acetats $C_9H_6O_4Cl_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_5Cl_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Acetats der bei 186° schmelzenden Hexachlorcyclopentenolcarbonsäure (S. 28) durch Einw. von Methyljodid (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 827). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 119°.

Nitril $C_6HONCl_6 = HO\cdot C_5Cl_6\cdot CN$. *B.* Durch Versetzen einer auf 0° abgekühlten Lösung des hochschmelzenden Hexachlorcyclopentenons (Bd. VII, S. 50) in 10 Tln. absol. Alkohol mit einer Lösung von $^1/_2$ Tl. KCN in 50%igem Alkohol und Eingießen des Reaktionsgemisches in überschüssige verd. Salzsäure (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 2216). — Dicke Nadeln (aus Benzin). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Benzin; auch in heißer Salpetersäure unverändert löslich. — Zersetzt sich bei höherer Temperatur in das hochschmelzende Hexachlorcyclopentenon und HCN. Bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erfolgt die gleiche Spaltung; ebenso beim Erwärmen mit verd. Natronlauge. Konz. Schwefelsäure erzeugt in der Hitze ein Tetrachlor-cyclopentenolon-carbonsäure-amid $C_5Cl_4(:O)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 1398).

Acetat des Nitrils $C_8H_3O_2NCl_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_5Cl_6\cdot CN$. *B.* Aus dem Nitril beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 120—130° (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 2218). — Sechsseitige Prismen (aus Benzin oder Äther-Benzin). F: 96—97°. — Wird beim Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure zersetzt unter Bildung des hochschmelzenden Hexachlorcyclopentenons (Bd. VII, S. 50).

2. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3$.

1. ***Cyclohexen-(1)-ol-(3)-carbonsäure-(1), 3-Oxy-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_3 = H_2C\begin{matrix}\diagup CH(OH)\cdot CH \diagdown \\ \diagdown CH_2 \text{——} CH_2 \diagup\end{matrix}C\cdot CO_2H$.

3-Äthoxy-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure $C_9H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_8\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ASCHAN, *A.* **271**, 257, 258. — *B.* Beim Eintragen von 20 g 2.3-Dibromhexahydrobenzoesäure, gelöst in wenig Alkohol, in eine abgekühlte Lösung von 12 g KOH in absol. Alkohol (ASCHAN, *A.* **271**, 252). — Prismen (aus Wasser). F: 73°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien, außer in Wasser. — Nimmt langsam 2 At.-Gew. Brom auf. — $AgC_9H_{13}O_3$. Käsiger Niederschlag.

2. ***2-Methyl-cyclopenten-(2)-ol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3 = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\diagdown \\ H_2C\text{——}CH_2\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ (vgl. No. 3). *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure (LOOFT, *B.* **27**, 1541). — Krystallinisch. F: 87—88° (unscharf). Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien. Die Salze sind amorph und meist sehr leicht löslich in Wasser.

Nitril $C_7H_9ON = HO\cdot C_5H_5(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure in die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. 1-Methyl-cyclopenten-(1)-on-(5) (Bd. VII, S. 52) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. KCN (LOOFT, *B.* **27**, 1540). — Nadeln. F: 49°. Kp_{300}: 213°; Kp_{760}: 240° (geringe Zers.).

3. ***2-Methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3 = \begin{matrix}HC:C(CH_3)\diagdown \\ H_2C\cdots CH_2\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}HC\text{—}CH(CH_3)\diagdown \\ HC\quad CH_2\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}H_2C\text{—}CH(CH_3)\diagdown \\ HC\text{===}CH\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ (vgl. No. 2).

eso-Pentachlor-2-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) $C_7H_5O_3Cl_5 = \begin{matrix}ClC:C(CH_3)\diagdown \\ Cl_2C\text{——}CCl_2\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}ClC\text{—}CCl(CH_3)\diagdown \\ ClC\quad CCl_2\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}Cl_2C\text{—}CCl(CH_3)\diagdown \\ ClC\text{===}CCl\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. *B.* Aus eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(1 oder 2 oder 3)-dion-(5.6) (Bd. VII, S. 578) durch kurzes Verreiben mit Sodalösung unterhalb 10° (PRENNTZELL, *A.* **296**, 187). — Durchsichtige glänzende Krystallblättchen (aus Benzol durch Benzin). F: 90°. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Benzin. Verliert im Vakuum Wasser und hat dann den Schmelzpunkt 123°. — Ist in feuchtem Zustande sehr unbeständig. Durch Chromsäure entsteht das flüssige eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) (Bd. VII, S. 53), durch Natriumacetatlösung eine indifferente Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ (s. u.).

Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6 = C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriumacetatlösung auf eso-Pentachlor-2-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (ZINCKE, *A.* **296**, 147; PRENNTZELL, *A.* **296**, 196). Aus dem flüssigen eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2)

(Bd. VII, S. 53) durch $SnCl_2$ und Salzsäure (P., A. **296**, 196). — Nadeln (aus Eisessig). F: 175°; ziemlich löslich in Äther und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol und Benzin (P.).

eso-Pentachlor-1-acetoxy-2-methyl-cyclopenten-(x)-carbonsäure-(1) $C_9H_7O_4Cl_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_5Cl_5(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus eso-Pentachlor-2-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) und Acetylchlorid (PRENNTZELL, *A.* **296**, 188). — Wasserklare Krystalle (aus Benzol-Benzin). F: 160°. Leicht löslich in heißem Benzol, wenig in Äther und Benzin.

4. ***3-Methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot C:CH \cdot H_2C \cdot CH_2 > C < (OH)(CO_2H)$ oder $CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot HC:CH > C < (OH)(CO_2H)$ oder $CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot CH_2 > C < (OH)(CO_2H)$ (vgl. No. 5).

eso-Pentachlor-3-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) $C_7H_5O_3Cl_5$ = $CH_3 \cdot C:CCl \cdot Cl_2C \cdot CCl_2 > C < (OH)(CO_2H)$ oder $CH_3 \cdot ClC \cdot CCl_2 \cdot ClC:CCl > C < (OH)(CO_2H)$ oder $CH_3 \cdot C \cdot CCl_2 \cdot ClC \cdot CCl_2 > C < (OH)(CO_2H)$. *B.* In sehr schlechter Ausbeute aus eso-Pentachlor-1-methyl-cyclohexen-(x)-dion-(3.4) (Bd. VII, S. 578) durch Verreiben mit Sodalösung bei 0°; Hauptprodukt ist die indifferente Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ (s. u.) (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 164). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 99,5°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Äther, schwerer in Benzol, sehr wenig in Benzin. — Wird durch Soda, Natriumacetat und durch Wasser in die indifferente Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6$ (s. u.) übergeführt. Chromsäure oxydiert zum flüssigen eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(3) (Bd. VII, S. 53).

Verbindung $C_{12}H_6O_2Cl_6 = C_{10}Cl_6(CH_3)_2O_2$. *B.* Aus eso-Pentachlor-3-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (s. o.) durch Wasser oder Natriumacetat; entsteht direkt in großer Menge bei der Darstellung dieser Säure (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 164, 176). Neben einer öligen Säure, die beim Erwärmen 2.4-Dichlor-1-methyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) liefert, beim Versetzen von 2.2.4.6.6-Pentachlor-3-methyl-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 737), verteilt in Eiswasser, mit Sodalösung (ZINCKE, V. D. LINDE, *B.* **26**, 321). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 182—183° (Z., v. D. L.), 182° (B., F.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, sehr wenig in Benzin (B., F.). — Ist gegen Soda, Reduktions- und Oxydationsmittel sehr beständig (B., F.). Ketongruppen sind durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisbar, doch erfolgt bei 150° Reaktion mit PCl_5 unter Bildung einer Verbindung $C_{12}H_6OCl_8$ [wachsweich, aber krystallinisch; F: 245—247°] (B., F.).

eso-Pentachlor-1-acetoxy-3-methyl-cyclopenten-(x)-carbonsäure-(1) $C_9H_7O_4Cl_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_5Cl_5(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus eso-Pentachlor-3-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1) durch Acetylchlorid (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 166). — Nadeln (aus Benzol). F: 161°.

5. ***3-Methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3$ = $CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot HC \cdot CH_2 > C < (OH)(CO_2H)$ oder $CH_3 \cdot C:CH \cdot H_2C \cdot CH_2 > C < (OH)(CO_2H)$ oder $CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot HC:CH > C < (OH)(CO_2H)$ (vgl. No. 4).

eso-Pentachlor-3-methyl-cyclopenten-(x)-ol-(1)-carbonsäure-(1)-nitril $C_7H_4ONCl_5$ = $CH_3 \cdot C \cdot CCl_2 \cdot ClC \cdot CCl_2 > C < (OH)(CN)$ oder $CH_3 \cdot C:CCl \cdot Cl_2C \cdot CCl_2 > C < (OH)(CN)$ oder $CH_3 \cdot ClC \cdot CCl_2 \cdot ClC:CCl > C < (OH)(CN)$. *B.* Aus festem eso-Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(3) (Bd. VII, S. 53) durch KCN in alkoh. Lösung (BERGMANN, FRANCKE, *A.* **296**, 171). — Nadeln (aus Benzin). F: ca. 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Benzin.

3. 2-Methyl-cyclohexen-(2)-ol-(5)-carbonsäure-(1), 5-Oxy-2-methyl-Δ^2-tetrahydrobenzoesäure, 5-Oxy-Δ^2-tetrahydro-o-toluylsäure[1]

$C_8H_{12}O_3 = H_2C < (CH = C(CH_3))(CH(OH) \cdot CH_2) > CH \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Reduktion der 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure mit Natrium und Alkohol (BAUDISCH, HIBBERT, PERKIN, *Soc.* **95**, 1881). — Sirup. Geht im Lauf einer Woche in das Lacton (Syst. No. 2461) über. Die alkal. Lösung reduziert $KMnO_4$.

4. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{14}O_3$.

1. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-carbonsäure-(3)*** $C_9H_{14}O_3$ = $H_2C \text{———} CH \cdot (CH_3)_2C \cdot C(CH_3)(OH) > C \cdot CO_2H$.

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

2-Äthoxy-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3) (?) (in *Soc.* **83**, 861 „Äthoxy-β-campholytsäure" genannt) $C_{11}H_{18}O_3 = \begin{matrix} H_2C & \text{———} & CH \\ (CH_3)_2C & \cdot & C(CH_3)(O\cdot C_2H_5) \end{matrix} > C\cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Kochen von 2-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-äthylester (?) (Bd. IX, S. 59) mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **83**, 861). — Zähes Öl. Kp_{35}: 174—177°.

2. ***1.2.2-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(4)-carbonsäure-(5) (?), Oxy-dihydro-β-camphylsäure*** $C_9H_{14}O_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot C(CH_3) \\ H_2C\cdot C(OH) \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$ (?).

4-Methoxy-1.2.2-trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentan-carbonsäure-(5) (?), Methoxy-dihydro-β-camphylsäure $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot C(CH_3) \\ H_2C\cdot C(O\cdot CH_3) \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus der bei ca. 137—138° schmelzenden Bromdihydro-β-camphylsäure (Bd. IX, S. 61) mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **83**, 869). — Krystallinische Krusten (aus Petroläther). F: 94°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Petroläther. — $AgC_{10}H_{15}O_3$. Schwer löslich.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$.

1. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(4)-carbonsäure-(2) (?), Oxy-β-cyclogeraniumsäure (?)*** $C_{10}H_{16}O_3 = H_2C < \begin{matrix} CH(OH)\cdot C(CH_3) \\ CH_2 \text{——} C(CH_3)_2 \end{matrix} > C\cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Oxydation von β-Cyclogeraniumsäure (Bd. IX, S. 65) mit Permanganat (TIEMANN, *B.* **33**, 3724). — Krystalle (aus Wasser). F: 186° (Zers.). Leicht löslich in Essigester. — Liefert bei der Oxydation α.α-Dimethyl-glutarsäure.

2. ***1-Methyl-3-methoäthylol-(3¹)-cyclopenten-(2 oder 3)-carbonsäure-(2), Pulegenolsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix} H_2C \text{——} CH_2 \\ CH_3\cdot HC\cdot C(CO_2H) \end{matrix} > C\cdot C(OH)(CH_3)_2$ oder $\begin{matrix} H_2C \quad\quad CH \\ CH_3\cdot HC\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > C\cdot C(OH)(CH_3)_2$ [1]). *B.* Durch Kochen von Pulegenolid $C_{10}H_{14}O_2$ (Syst. No. 2461) mit Kalilauge (WALLACH, *A.* **300**, 263; **327**, 130). — Krystallinisch. F: 95° (W., *A.* **300**, 263). — $AgC_{10}H_{15}O_3$ (W., *A.* **300**, 263).

3. ***1-Methyl-3-methoäthylol-(3¹)-cyclopenten-(5)-carbonsäure-(2), Carvenolsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix} HC \quad\quad CH_2 \\ CH_3\cdot C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$ [2]).

a) Rechtsdrehende Form, d-Carvenolsäure. *B.* Durch längeres Kochen von linksdrehendem Carvenolid (Syst. No. 2461) (aus d-Carvon) mit einem großen Überschuß von methylalkoholischem Natriummethylat (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* **305**, 251). — Krystalle (aus heißem Wasser oder verd. Alkohol). F: 133°. $[\alpha]_D^{19}$: +178,7° (in Äther; p = 3,468). — Geht beim Erhitzen nicht in Carvenolid über. Addiert Brom. Liefert beim Schmelzen mit Kali neben flüchtigen flüssigen Säuren linksdrehende 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 43).

b) Linksdrehende Form, l-Carvenolsäure. *B.* Analog der d-Form aus rechtsdrehendem Carvenolid (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* **305**, 253). — F: 133°.

c) Inaktive Form, dl-Carvenolsäure. *B.* Analog der d-Form aus inaktivem Carvenolid (WALLACH, OHLIGMACHER, *A.* **305**, 253). — F: 135—136°.

4. ***1-Methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(4)-carbonsäure-(4), Sabinensäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH\text{—}C(OH)\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten

[1]) Formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von WALLACH, *A.* **381**, 74; **392**, 54.

[2]) Formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von WALLACH, *A.* **381**, 71; **392**, 53, und einer Privatmitteilung von WALLACH.

durch Oxydation von Sabinen (Bd. V, S. 143) mit wäßr. $KMnO_4$ (SEMMLER, *B.* **33**, 1465). — *Darst.* Man schüttelt 25 g Sabinen 1 Stde. mit 60 g $KMnO_4$ und 13 g Natriumhydroxyd in 400 ccm Wasser + ca. 400 g zerkleinertem Eis; aus dem auf ca. $^1/_8$ des Volums eingedampften Filtrat scheidet sich beim Abkühlen das Natriumsalz ab (WALLACH, *A.* **359**, 266). — Krystalle (aus Wasser). F: 57° (S.). — Beim Erhitzen im Vakuum destilliert Cuminsäure (S.). Durch Oxydation mit PbO_2 (S.) oder mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (W.) entsteht Sabinenketon. — Das Natriumsalz und das Kupfersalz sind schwer löslich (S.).

5. ***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2)-carbonsäure-(2), Nopinsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. Linksdrehende Form. *B.* Entsteht aus β-Pinen (Bd. V, S. 154) mit $KMnO_4$ in wäßriger, am besten alkal. Lösung (WALLACH, BLUMANN, *C.* **1907** II, 982; *A.* **356**. 228; W., *A.* **363**, 10; *C.* **1908** II, 1593), findet sich daher unter den Produkten der Oxydation von β-Pinen enthaltendem Rohpinen mit Permanganat (BAEYER, *B.* **29**, 25). — *Darst.* Man schüttelt je 300 g einer β-pinen-haltigen Pinenfraktion (vgl. GILDEMEISTER, KÖHLER, WALLACH-Festschrift [Göttingen 1909], S. 419) mit einer Lösung von 700 g Kaliumpermanganat und 150 g Natriumhydroxyd in 9 Liter Wasser, destilliert nach ca. 20 Minuten den unangegriffenen Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf ab, filtriert und dampft unter Einleiten von CO_2 auf ca. 3 Liter ein; beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz aus (W., BL.). — Nopinsäure krystallisiert aus Wasser in Nadeln (BA., VILLIGER, *B.* **29**, 1923), aus Benzol in krystallbenzolhaltigen großen Krystallen, die an der Luft verwittern (W., *A.* **368**, 9 Anm.). F: 126—128° (BA., V.), 126—127° (W., *A.* **363**, 11; G., K.). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Essigester (BA., V.). $[\alpha]_D^{18}$: —16,02° (in Äther; p = 6,12) (W., *A.* **363**, 11); $[\alpha]_D^{19}$: —16,28° (in Äther; p = 11,54) (G., K.). — Durch Oxydation mit PbO_2 unter Einleiten von Wasserdampf (BA., V.) oder mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung (W., BL.) entsteht Nopinon (Bd. VII, S. 70). Liefert mit überschüssigem Bromwasserstoff in Eisessig 1-Brom-Δ^3-tetrahydrocuminsäure (?) (Bd. IX, S. 63) (BA., V.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man eine Dihydrocuminsäure (Bd. IX, S. 85) (BA., V.). — $NaC_{10}H_{15}O_3$ (über H_2SO_4). Rechteckige Blätter (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (BA., V.). — $AgC_{10}H_{15}O_3$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (BA., V.).

```
H2C·C(OH)(CO2H)·CH
 |      CH2       |
H2C——————————CH·C(CH3)2
```

6. ***1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(7)-carbonsäure-(2) (?)*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem (aus Teresantalsäure beim Kochen mit Ameisensäure entstehenden) Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ vom Schmelzpunkt 190° (Syst. No. 2461) beim Schütteln mit verd. alkoh. Kalilauge oder bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4469). — F: 196°. — $AgC_{10}H_{15}O_3$.

```
H2C—C(CH3)———CH·CO2H
 |  C(CH3)(OH) |        (?)
H2C—CH————————CH2
```

Methylester $C_{11}H_{18}O_3 = HO\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und CH_3I (S., B., *B.* **40**, 4470). — Kp_9: 125°. D^{20}: 1,098. n_D^{20}: 1,48616.

7. ***1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(7) (?)*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus dem (aus Teresantalsäurehydrochlorid und Alkali entstehenden) Lacton $C_{10}H_{14}O_2$ (F: 103°) (Syst. No. 2461) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 4470). — F: 159°.

```
H2C—C(CH3)————CH·OH
 |  C(CH3)·CO2H |      (?)
H2C—CH—————————CH2
```

Methylester $C_{11}H_{18}O_3 = HO\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz mit CH_3I (S., B., *B.* **40**, 4470). — Kp_9: 120—123°. D^{20}: 1,089. n_D^{20}: 1,48228.

8. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(3), Camphenilolcarbonsäure, Oxycamphenilansäure, Camphenilolsäure, Camphenilsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. Inaktive Form. Zur Konstitution vgl.: BREDT, *A.* **366**, 57. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation von dl-Camphen (Bd. V, S. 156) (WAGNER, Ж. **28**, 73; *Bl.* [3] **16**, 1836) oder von Camphenglykol (W.; MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 37). Aus Bromcamphenilansäure (Bd. IX, S. 74) durch Kochen mit Sodalösung (BREDT, JAGELKI, *A.* **310**, 131). — Tafeln (aus kaltem Wasser). F: 171,5—172,5° (W.), 170—172° (B., J.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform (B., J.). — Liefert bei der trocknen Destillation Tricyclensäure (Bd. IX, S. 86) und „Camphenilen" (vgl. Bd. V, S. 123, Anm.) (Mo., ZI.). Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (W.) oder mit feuchtem Bleidioxyd im Wasserdampfstrom (MAJEWSKI, W., Ж. **29**, 125; *C.* **1897** I, 1056) entsteht Camphenilon. — $NaC_{10}H_{15}O_3 + H_2O$. Nadeln (MA., W.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (B., J.). — $AgC_{10}H_{15}O_3$. Krystallinisch. Schwer

```
H2C·CH·C(CH3)2
 |  CH2  |
H2C·CH·C(OH)·CO2H
```

löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (B., J.). — $Ba(C_{10}H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Zu Warzen gruppierte Nadeln (MA., W.).

Camphenilsäure-äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = HO\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Camphenilsäure in alkoh. Lösung mittels HCl (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 52). — Kp_{10}: 123—124°.

Benzoyl-camphenilsäure $C_{17}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Camphenilsäure und Benzoylchlorid in Pyridin (MOYCHO, ZIENKOWSKI, *A.* **340**, 52). — F: 168°.

Acetyl-camphenilsäure-äthylester $C_{14}H_{22}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Camphenilsäure-äthylester und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid bei Zimmertemperatur (MO., Z., *A.* **340**, 52). — Kp_{12}: 138,5—139,5°.

9. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(5)-carbonsäure-(5), Dd-Oxyfenchensäure, d-Oxy-β-fenchensäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Dd-Fenchen (Bd. V, S. 163) mit wäßr. $KMnO_4$ (WALLACH, *A.* **302**, 378; vgl. *A.* **263**, 152). — Prismen (aus verd. Aceton), Nadeln (aus Wasser). F: 138—139°; $[\alpha]_D^{20}$: +7,7° (in Äther; p = 7,248) (W., *A.* **302**, 378). Gibt mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung Dl-Fenchocamphoron (Bd. VII, S. 72) (W., *A.* **302**, 384). — $AgC_{10}H_{15}O_3$. Schwer löslich (W., *A.* **263**, 152).

$H_2C\cdot CH—C(CH_3)_2$[1]
CH_2
$(HO_2C)(HO)C\cdot CH—CH_2$

Acetat $C_{12}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Dd-Oxyfenchensäure mit Acetylchlorid (WALLACH, NEUMANN, *A.* **315**, 293). — Prismen. F: 122—124°.

10. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(2), Fenchocamphorolcarbonsäure, Oxy-α-fenchensäure***[2] $C_{10}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. Existiert in 2 enantiostereoisomeren Formen und der zugehörigen Racemform.

$H_2C\cdot CH —C(OH)\cdot CO_2H$
$C(CH_3)_2$
$H_2C\cdot CH —CH_2$

a) ***Linksdrehende Form, Dl-Oxyfenchensäure*** (zur Bezeichnung der aktiven Formen vgl. WALLACH, *A.* **302**, 374) $C_{10}H_{16}O_3 = HO\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dl-Fenchen (Bd. V, S. 162) durch ca. 12-stdg. Schütteln mit 2 Gewichtsteilen $KMnO_4$ in ca. 3%iger wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (W., *A.* **300**, 314; **302**, 377; vgl. *A.* **284**, 333), rascher durch Schütteln mit 7%iger $KMnO_4$-Lösung bei 60—70° (W., NEUMANN, *A.* **315**, 283; vgl. W., VIRCK, *A.* **362**, 183). Über die Bildung von Dl-Oxyfenchensäure durch Oxydation eines nicht einheitlichen, aus Dl-Fenchylalkohol mit PCl_5 dargestellten Fenchylchlorids s. W., *A.* **302**, 382. — Blättchen (aus verd. Aceton), auch aus ca. 30 Tln. siedendem Wasser umkrystallisierbar (W., *A.* **300**, 314). F: 153—154° (W., V.). Gibt mit gleichen Teilen Dd-Oxyfenchensäure (s. o.) ein bei 118° schmelzendes isomorphes Gemisch (W., N., *A.* **315**, 286). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W., *A.* **300**, 314). $[\alpha]_D^{18}$: −62,98° (in Äther; p = 7,57) (W., V.). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure, auch mit Natriumhypochlorit, Chromsäure oder $PbO_2 + H_2SO_4$ entsteht Dd-Fenchocamphoron (Bd. VII, S. 72) (W., *A.* **300**, 315), durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung außerdem Apocamphersäure (W., V.). — Das Ammonium- und Kaliumsalz sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W., *A.* **302**, 378).

Acetat $C_{12}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Dl-Oxyfenchensäure mit Acetylchlorid (WALLACH, NEUMANN, *A.* **315**, 288). — F: 109—110°.

b) ***Rechtsdrehende Form, Ld-Oxyfenchensäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = HO\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ld-Fenchen (Bd. V, S. 163) durch Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung bei 0° unter Zusatz von Natronlauge (WALLACH, *A.* **357**, 54; **363**, 3; vgl. *A.* **302**, 379). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 154—155° (vorher stark erweichend) (W., *A.* **357**, 55). $[\alpha]_D^{20}$: +57,29° (in Äther; p = 7,319) (W., *A.* **302**, 379). Wird durch angesäuerte $KMnO_4$-Lösung zu Ll-Fenchocamphoron oxydiert (W., *A.* **357**, 56; W., VIRCK, *A.* **362**, 185). — **Natriumsalz.** Schwer löslich in Wasser, in wäßr. Lösung stark rechtsdrehend (W., *A.*, **357**, 54). — $AgC_{10}H_{15}O_3$ (W., *A.* **357**, 55).

c) ***Inaktive Form*** $C_{10}H_{16}O_3 = HO\cdot C_7H_8(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Mischen gleicher Mengen von Dl-Oxyfenchensäure und Ld-Oxyfenchensäure (WALLACH, *A.* **302**, 379). — Undeutliche Krystalle. F: 142—143°.

---

[1]) Die angeführte Konstitution folgt aus der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch ROSCHIER (*C.* **1919** I, 727) festgestellten Konstitution des Dd-Fenchens; zur Bezeichnung d-Oxy-β-fenchensäure vgl. KOMPPA, ROSCHIER, *C.* **1917** I, 407.

[2]) Zu dieser Bezeichnung vgl. KOMPPA, ROSCHIER, *C.* **1917** I, 407.

11. ***Oxycarbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = HO\cdot C_9H_{14}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Bromderivat der Carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2$ aus Pinen (Bd. IX, S. 75) durch Kochen mit Sodalösung (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **93**, 290). — Prismen (aus Wasser). F: 227°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Krystallinisch.

6. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$.

1. ***6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(2)-essigsäure-(2), {2-Oxy-6.6-dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptyl-(2)}-essigsäure, Nopinolessigsäure*** $C_{11}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht Nopinon (Bd. VII, S. 70) mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol (WALLACH, *A.* **357**, 51) und verseift den entstandenen Ester durch Kochen mit Alkali (W., *A.* **363**, 7; *C.* **1908** II, 1593). — Prismen (aus Ligroin). F: 83—85° (W., *A.* **363**, 7). — Liefert bei der langsamen Destillation im Wasserstoffstrome als Hauptprodukt β-Pinen, als Nebenprodukt etwa 10% l-α-Pinen; außerdem entstehen geringe Mengen Fenchen (WALLACH, *A.* **368**, 2) und einer Carbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$ (Bd. IX, S. 89) (W., *A.* **368**, 6 Anm.). Durch Erwärmen mit überschüssiger verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entstehen Isofenchylalkohol und eine mit Wasserdampf flüchtige Säure (W., *A.* **363**, 8). Beim Erwärmen mit $KHSO_4$ isomerisiert sich die Nopinolessigsäure teilweise zu einer Säure $C_{11}H_{18}O_3$ vom Schmelzpunkt 85—86° (s. u.); daneben entsteht die Carbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$ (Bd. IX, S. 89) (W., *A.* **363**, 8). Erhitzen mit Essigsäureanhydrid führt zur Bildung von β-Pinen und einer Säure $C_{13}H_{22}O_5$ (s. u.) (W., *A.* **363**, 10; **368**, 6).

$H_2C\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH$ / CH_2 / H_2C——CH $C(CH_3)_2$

Säure $C_{13}H_{22}O_5$. *B.* Aus Nopinolessigsäure beim Destillieren mit Essigsäureanhydrid (neben β-Pinen) (WALLACH, *A.* **368**, 6). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 58—59°. — Verhält sich gesättigt gegenüber $KMnO_4$. Zerfällt bei 2-stdg. Kochen mit Natronlauge in Essigsäure und eine Säure $C_{11}H_{18}O_3$ vom Schmelzpunkt 85—86° (s. u.).

Säure $C_{11}H_{18}O_3$. *B.* Neben einer Säure $C_{11}H_{16}O_2$ (Bd. IX, S. 89) beim Erwärmen von Nopinolessigsäure mit $KHSO_4$ (WALLACH, *A.* **363**, 8). Aus der Säure $C_{13}H_{22}O_5$ (s. o.) durch 2-stdg. Kochen mit Natronlauge (W., *A.* **368**, 7). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 85—86° (W., *A.* **363**, 8). — Liefert bei der Destillation im Wasserstoffstrome nur sehr wenig flüchtige Zersetzungsprodukte und verharzt dabei großenteils (W., *A.* **368**, 7). — $AgC_{11}H_{17}O_3$. Ziemlich löslich in Wasser (W., *A.* **363**, 8).

2. ***1.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(2), Fencholcarbonsäure, Fenchocarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WALLACH, *A.* **315**, 302; **369**, 63, 93; SEMMLER, *Ch. Z.* **29**, 1313. — Existiert in 2 diastereoisomeren Formen, α-Fenchocarbonsäure (hochschmelzend) und β-Fenchocarbonsäure (niedrigschmelzend). Die α-Fenchocarbonsäure ist ihrerseits in einer rechtsdrehenden, einer linksdrehenden und einer inaktiven Modifikation dargestellt, während die β-Fenchocarbonsäure nur in einer rechtsdrehenden, genetisch mit d-Fenchon verknüpften Form bekannt ist.

$H_2C\cdot C(CH_3)\cdot C(OH)\cdot CO_2H$ / CH_2 / $H_2C\cdot CH$——$C(CH_3)_2$

a) ***Hochschmelzende Form, α-Fenchocarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_3 = HO\cdot C_7H_7(CH_3)_3\cdot CO_2H$.

α) Rechtsdrehende α-Fenchocarbonsäure. *B.* Entsteht neben β-Fenchocarbonsäure und anderen Produkten durch Einleiten von CO_2 in eine siedende, ätherische, mit 1 g Natriumdraht versetzte Lösung von 5 g d-Fenchon (Bd. VII, S. 96); man entfernt mit der abgeschiedenen krystallisierten Säure den Hauptteil der anhaftenden β-Säure durch Waschen mit kaltem Petroläther (WALLACH, *A.* **300**, 295). — Prismen (aus Eisessig mit etwas Wasser). F: 141—142°. Kp_{11}: 175°. Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D$: +11,28° (in 4,5%iger äther. Lösung). — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Wasser und Anhydrofenchocarbonsäure (Bd. IX, S. 89). Durch trockne Destillation des Bleisalzes wird Carbofenchonon (Bd. VII, S. 595) gebildet. Ziemlich beständig gegen alkal. Permanganatlösung; in warmer saurer Lösung entsteht mit der einem Atom O entsprechenden Menge $KMnO_4$ Fenchon, während mit einer 3 Atomen O entsprechenden Menge $KMnO_4$ in kalter verd. Schwefelsäure ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2460) gebildet wird. Beim Erwärmen mit Natriumhypobromitlösung entsteht Fenchon. Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd führt zur Bildung von Anhydrofenchocarbonsäure. — $AgC_{11}H_{17}O_3$. Ziemlich lichtbeständig; fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in Äther, Chloroform und CH_3I. — $Pb(C_{11}H_{17}O_3)_2$. Weißes Pulver, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther.

β) Linksdrehende α-Fenchocarbonsäure. *B.* Aus l-Fenchon analog der rechtsdrehenden Form (WALLACH, *A.* **300**, 298). — F: 141—142°.

γ) Inaktive α-Fenchocarhonsäure. *B.* Durch Mischen der heiden aktiven Formen (Wallach, *C.* **1898 I**, 575; *A.* **300**, 298). — F: 91—92°.

h) ***Niedrigschmelzende Form, β-Fenchocarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_3$ = HO·$C_7H_7(CH_3)_3$·CO_2H. Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Erwärmen von Carbofenchonon (Bd. VII, S. 595) mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade (Wallach, *A.* **300**, 303). Bildung aus d-Fenchon s. bei der rechtsdrehenden α-Fenchocarbonsäure. — Kryställchen (aus kaltem Eisessig mit etwas Wasser). F: 76—77°. In Petroläther leichter löslich als die α-Säure. Dreht schwächer rechts als die α-Säure. — Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entsteht neben Fenchylalkohol Anhydrofenchocarhonsäure (Bd. IX, S. 89). Durch trockne Destillation des Bleisalzes wird Carbofenchonon gebildet. Ziemlich beständig gegen alkal. Permanganatlösung; beim Erwärmen mit der einem Atom O entsprechenden Menge $KMnO_4$ in saurer Lösung oder mit Natriumhypobromitlösung entsteht Fenchon. — $AgC_{11}H_{17}O_3$.

3. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(2), Camphanol-(2)-carbonsäure-(2), Borneol-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht einheitlichem; vgl. Bd. V, S. 168 Anm.) „Homocamphen" mit $KMnO_4$-Lösung (Wallach, Wienhaus, *A.* **353**, 225). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —34,8° (in Methylalkohol; p = 12,44); $[\alpha]_D^{20}$: —30,72° (in Äther; p = 11,85). — Liefert heim Erwärmen mit PbO_2 und Schwefelsäure d-Campher. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_{11}H_{17}O_3$.

$H_2C·C(CH_3)$—$C(OH)·CO_2H$
| $C(CH_3)_2$
$H_2C·CH$———CH_2

4. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(3), Camphanol-(2)-carbonsäure-(3), Borneol-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen, die beide genetisch mit d-Campher verknüpft sind.

$H_2C·C(CH_3)$—$CH·OH$
| $C(CH_3)_2$ |
$H_2C·CH$———$CH·CO_2H$

a) ***Niedrigschmelzende Form, „cis-Borneolcarbonsäure"*** $C_{11}H_{18}O_3$ = HO·$C_7H_7(CH_3)_3$·CO_2H. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Camphocarhonsäure (Syst. No. 1285) (aus d-Campher) in K_2CO_3-Lösung unter Benutzung von Kaliumamalgam als Kathode neben der hochschmelzenden Borneolcarbonsäure; man trennt die beiden Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Toluol (Bredt, Sandkuhl, *A.* **366**, 16; vgl. Bredt, Scheen, Quaritsch, *A.* **348**, 204 Anm.). — Säulen (aus Wasser), große toluolhaltige Krystalle (aus Toluol), die an der Luft das Toluol verlieren. F: 101—102° (Br., Sch., Q.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Ligroin, ziemlich schwer in heißem Wasser, leicht in heißem Ligroin, kaltem und heißem Benzol, Toluol und Chloroform (Br., Sand.). Sehr wenig flüchtig mit Wasserdampf (Br., Sand.). Dissoziationskonstante k: $1,05\times10^{-2}$ (colorimetrisch bestimmt) (Salm, *A.* **366**, 28). — Spaltet bei langsamer Destillation im Vakuum Wasser ab unter Bildung von Bornylencarhonsäure (Bd. IX, S. 88) (Br., Sand.). Wird durch mehrstündiges Erwärmen mit alkal. $KMnO_4$-Lösung oder mit Salpetersäure (D: 1,27) zu d-Camphersäure oxydiert (Br., Sand.). Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure, fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus; bei längerem Erwärmen der salzsauren Lösung auf 100° in geschlossenem Rohr entsteht ein chlorhaltiges indifferentes Öl (Br., Sand.). Mehrstündiges Kochen mit Acetylchlorid führt zum Acetat der hochschmelzenden Borneolcarbonsäure (s. u.) (Br., Sand.). — $Ca(C_{11}H_{17}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch. Verliert hei 100° 1 Mol. H_2O; die gesättigte wäßr. Lösung enthält hei 17° 2,254%, bei 98° 1,70% des Salzes (Br., Sand.). — Bariumsalz. Leicht löslich in kaltem und heißem Wasser (Br., Sand.).

h) ***Hochschmelzende Form, „trans-Borneolcarbonsäure"*** $C_{11}H_{18}O_3$ = HO·$C_7H_7(CH_3)_3$·CO_2H. *B.* Aus hochschmelzendem 3-Methylol-camphanol-(2) (Bd. VI, S. 756) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (Bredt, Sandkuhl, *A.* **366**, 69). Neben der niedrigschmelzenden Form durch Elektroreduktion von Camphocarbonsäure (Br., Burkheiser, *A.* **348**, 202; Br., Sand., *A.* **366**, 16). — Krystalle (aus Toluol), Blättchen (aus Wasser). F: 170°—171° (Br., Bu.). Destilliert bei raschem Erhitzen im Vakuum fast unzersetzt; Kp_{13}: 190—195° (Br., Sand., *A.* **366**, 31). Nur spurenweise flüchtig mit Wasserdampf (Br., Sand., *A.* **366**, 29). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform, kaltem und heißem Ligroin, leichter in heißem Benzol, Toluol, Chloroform, leicht in heißem Wasser (Br., Sand., *A.* **366**, 28). Dissoziationskonstante k: $2,55\times10^{-3}$ (colorimetrisch bestimmt) (Salm, *A.* **366**, 28). — Spaltet hei langsamer Destillation im Vakuum bedeutend schwerer als die niedrigschmelzende Form H_2O ah unter Bildung von Bornylencarhonsäure (Br., Sand., *A.* **366**, 31; vgl. Br., Bu.). Wird beim Kochen mit alkal. $KMnO_4$-Lösung kaum angegriffen (Br., Sand., *A.* **366**, 23). Durch mehrstündiges Erwärmen mit Salpetersäure erfolgt Oxydation zu d-Camphersäure (Br., Sand., *A.* **366**, 24). Löst sich in heißer konz. Salzsäure und krystallisiert beim Erkalten unverändert aus (Br., Sand., *A.* **366**, 29). Reagiert mit siedendem Acetylchlorid

langsamer als die niedrigschmelzende Form unter Bildung des Acetats (BR., SAND., *A*. **366**, 29). — $Ca(C_{11}H_{17}O_3)_2$. Krystallinisch (BR., BU.). Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 17° 0,325%, bei 98° 0,25% des Salzes gelöst (BR., SAND., *A*. **366**, 21). — Bariumsalz. Scheidet sich aus kalt gesättigter wäßr. Lösung beim Kochen teilweise wieder ab (BR., SAND., *A*. **366**, 28).

Acetat $C_{13}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_7H_7(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B*. Bei 6—8-stdg. Erwärmen von niedrig- oder hochschmelzender Borneolcarbonsäure mit der doppelten Menge Acetylchlorid im Wasserbad (BREDT, SANDKUHL, *A*. **366**, 24). — Krystalle (aus Ligroin). F: 122—123°. — Spaltet beim Destillieren im Vakuum 1 Mol. Essigsäure ab und gebt in Bornylencarbonsäure über. Liefert bei der Verseifung die hochschmelzende Borneolcarbonsäure.

5. ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus 3-Brom-2.2.3-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(6) (Bd. IX, S. 77) beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung (BREDT, SANDKUHL, *A*. **366**, 45). — Körnige Krystalle (aus heißem Wasser oder Toluol). F: 176°. — Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 keine Camphersäure.

$(CH_3)_2C$—CH—$CH\cdot CO_2H$[1]
CH_2
$(HO)(CH_3)C$—CH—CH_2

6. ***2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-carbonsäure-(7)*** $C_{11}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B*. Das Lacton (Syst. No. 2461) entsteht neben Bornylen und Bornylencarbonsäure, wenn man das Natriumsalz der 2-Brom-campban-carbonsäure-(3) (Bd. IX, S. 77) in neutraler bezw. schwach saurer Lösung kocht, oder in alkal. Lösung kocht und dann ansäuert; man verseift es durch Kochen mit Kalkmilch oder Barytwasser (BREDT, SANDKUHL, *A*. **366**, 49, 54). — $Ca(C_{11}H_{17}O_3)_2$. Wasserhaltige Krystalle (aus heißem Wasser), beim Liegen an der Luft verwitternd.

$H_2C\cdot CH$——$C(CH_3)_2$
$CH\cdot CO_2H$
$H_2C\cdot CH$——$C(CH_3)\cdot OH$

7. ***Oxycarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_3 = HO\cdot C_{10}H_{15}\cdot CO_2H$. *B*. Entsteht neben 2-Brom-camphan-carbonsäure-(3), wenn man das in Eisessig erhaltene Rohprodukt der Addition von HBr an Bornylencarbonsäure mit kalter Sodalösung behandelt, wobei sich das schwer lösliche Natriumsalz der 2-Brom-camphan-carbonsäure-(3) abscheidet, während das Natriumsalz der Oxycarbonsäure in Lösung bleibt (BREDT, SANDKUHL, *A*. **366**, 41). — Verfilzte Nadeln (aus Benzol oder Toluol). F: 169°. Schwer löslich in Ligroin. — Gebt bei längerem Kochen in wäßr. Lösung unter H_2O-Abspaltung in eine bei 55° schmelzende Carbonsäure $C_{11}H_{16}O_2$ (Bd. IX, S. 89) über.

7. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_3$.

1. ***2-[Pentylol-(2¹)]-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1), 2-[α-Oxy-n-amyl]-Δ²-tetrahydrobenzoesäure, Sedanolsäure*** $C_{12}H_{20}O_3$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 & — & CH\\ CH_2\cdot CH(CO_2H)\end{smallmatrix}>C\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B*. Durch Erhitzen ihres im Sellerieöl vorkommenden Lactons (Sedanolid, Syst. No. 2461) mit 25%iger Kalilauge; man säuert die filtrierte Lösung unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure an (CIAMICIAN, SILBER, *B*. **30**, 497). — Weiße Nadeln (aus Benzol oder Äther mit Petroläther). F: 88—89°; unlöslich in Wasser, löslich in warmem Petroläther, leicht in Äther und Benzol (C., S., *B*. **30**, 498). — Zerfällt bei der Destillation sowie auch schon beim Aufbewahren in Wasser und Sedanolid (C., S., *B*. **30**, 498). Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht größtenteils 2-[α-Oxy-n-amyl]-benzoesäure (Syst. No. 1076), während ein kleinerer Teil unter Bildung von Valeriansäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure gespalten wird (C., S., *B*. **30**, 1420, 1427). Wird durch Natrium und Alkohol in 2-[α-Oxy-n-amyl]-hexahydrobenzoesäure (S. 26) verwandelt (C., S., *B*. **30**, 1427). — $AgC_{12}H_{19}O_3$ (C., S., *B*. **30**, 497).

2. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2), 1-Oxy-2-methyl-5-isopropenyl-cyclohexylessigsäure, [2-Oxy-p-menthen-(8(9))-yl-(2)]-essigsäure, Dihydrocarveolessigsäure*** $C_{12}H_{20}O_3$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 & — & CH_2\\ C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B*. Durch Verseifung ihrer Ester, die durch Erwärmen von Dibydrocarvon mit Bromessigsäure-methylester oder -äthylester und Zinkspänen und Zersetzung des Produktes mit verd. Schwefelsäure erhalten werden (WALLACH, *A*. **314**, 164). — Kp_{14}: 196—208° (W., *A*. **314**, 165). — Spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasser und CO_2 ab unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{18}$ (Bd. V, S. 167) (W., *A*. **323**, 158). — $AgC_{12}H_{19}O_3$ (W., *A*. **314**, 165).

Methylester $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (W., *A*. **314**, 165).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von BREDT, *J. pr.* [2] **104**, 5.

Äthylester $C_{14}H_{24}O_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_8(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Kp: 282—288°; riecht nach Cedernöl; D^{20}: 0,997; n_D^{20}: 1,47664 (WALLACH, *A.* **314**, 164).

3. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3), 1-Oxy-5-methyl-2-isopropyliden-cyclohexylessigsäure, [3-Oxy-p-menthen-(4(8))-yl-(3)]-essigsäure, Pulegolessigsäure*** $C_{12}H_{20}O_3$ =
$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\end{matrix}>C:C(CH_3)_2$.

Äthylester $C_{14}H_{24}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2C:]C_6H_7(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Jodessigsäureäthylester auf die äquimolekulare Menge Pulegon in Gegenwart von Zinkpulver und darauffolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit 20 %iger Schwefelsäure; Ausbeute schlecht (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 601). — Öl. Kp_9: 142°. D_0^4: 1,0202. Riecht angenehm.

4. ***4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanol-(3)-essigsäure-(3), {3-Oxy-4-methyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexyl-(3)}-essigsäure, Thujolessigsäure*** $C_{12}H_{20}O_3 = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot C - CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ H_2C - CH - CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erwärmen von Thujon mit Bromessigsäureäthylester und Zinkspänen und Zersetzung des Produktes mit verd. Schwefelsäure; man verseift ihn mit Natriumäthylat (WALLACH, *A.* **314**, 166). — Blätter (aus Benzol + Petroläther). F: 90—91°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln. — $AgC_{12}H_{19}O_3$.

Äthylester $C_{14}H_{24}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Kp_{14}: 154—164° (WALLACH, *A.* **314**, 166).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_8O_3$.

1. ***Cyclohexadien-(1.5)-ol-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_8O_3$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2 - CH\\ CH:C(OH)\end{matrix}>C\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1), Syst. No. 1285.

2. ***Cyclohexadien-(2.5)-ol-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_8O_3$ = $H_2C<\begin{matrix}CH:C(OH)\\ CH=\!=CH\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

1-Brom-cyclohexadien-(2.5)-ol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_9H_{11}O_3Br$ = $H_2C<\begin{matrix}CH:C(OH)\\ CH=\!=CH\end{matrix}>CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 1-Brom-cyclohexen-(2)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, Syst. No. 1285.

2. 1.1.3-Trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-ol-(5)-carbonsäure-(2)

$C_{10}H_{14}O_3 = HO\cdot C<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\ CH\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2), Isophoroncarbonsäure, Syst. No. 1285.

5-Äthoxy-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{14}H_{22}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung der Enolform des Isophoroncarbonsäureäthylesters (Syst. No. 1285) und Äthyljodid (MERLING, WELDE, SKITA, *B.* **38**, 981; *A.* **366**, 147). — Öl. Kp_8: 136—137°. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Isophoron, CO_2 und Alkohol.

3. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-ol-(2)-carbonsäure-(3), Oxybornylencarbonsäure

$C_{11}H_{16}O_3$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), Camphocarbonsäure, Syst. No. 1285.

$$\begin{matrix}H_2C\cdot & C(CH_3) & - C\cdot OH\\ | & C(CH_3)_2 & \|\\ H_2C\cdot & CH & - C\cdot CO_2H\end{matrix}$$

O-Acetyl-enol-camphocarbonsäure-methylester $C_{14}H_{20}O_4$ = $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ C\cdot CO_2\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Natriumcamphocarbonsäuremethylester

mit Acetylchlorid in Äther und 1-tägiges Stehenlassen der Lösung über Natriumstaub (BRÜHL, *B.* **35**, 4031). — Viscoses Öl. Kp_{12}: 142°. $D_4^{19,75}$: 1,0823. $n_\alpha^{19,75}$: 1,48128; $n_D^{19,75}$: 1,48439; $n_\gamma^{19,75}$: 1,49847. Leicht löslich in organischsn Solvenzien, unlöslich in kalten verd. Ätzlaugsn. — Entfärbt Brom- und $KMnO_4$-Lösung nicht. Wird von Säuren nnd Alkalien leicht verseift.

O - Benzoyl - enol - camphocarbonsäure - methylester $C_{19}H_{22}O_4$ = $C_8H_{14}\Big\langle{C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop C\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von Camphocarbonsäuremethylester mit Natriumstaub und Benzoylchlorid in Pstrolätherlösung (BRÜHL, *B.* **36**, 4273). Ans Camphocarbonsäuremethylester, Benzoylchlorid nnd Natronlauge in acetonischer Lösung (B.). Durch 3-tägiges Kochen von Bromcamphocarhonsäuremethylester mit Natriumstauh in Äther, Zusatz von Benzoylchlorid und 10-stündigcs Kochen der Mischung (B.). — Täfelchen (aus 90%igem Alkohol). F: 58,5—59,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Wird dnrch Methylalkohol und rauchende Salzsäure in der Siedehitze, durch methylalkoholische Natronlauge in der Kälte zu Camphocarhonsäure und Benzoesäure verseift.

O - Isovaleryl - enol - camphocarbonsäure - äthylester $C_{18}H_{28}O_4$ = $C_8H_{14}\Big\langle{C\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \atop C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Durch Kochen von Natriumcamphocarbonsäureäthylester mit Isovaleriansäurechlorid in Äther (B., *B.* **35**, 4037). — Viscoses, schwach nach Valeriansäure riechendes Öl. Kp_{13}: 174—176°. $D_4^{22,7}$: 1,0219. $n_\alpha^{22,7}$: 1,47366; $n_D^{22,7}$: 1,47664; $n_\gamma^{22,7}$: 1,48995. — Wird schon von verd. Essigsäure zu Camphocarhonsäure, Alkohol und Isovaleriansäure verseift.

O - Benzoyl - enol - camphocarbonsäure - äthylester $C_{20}H_{24}O_4$ = $C_8H_{14}\Big\langle{C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Natriumcamphocarhonsäurcäthylester und Benzoylchlorid in Äther (B., *B.* **35**, 4038). — Prismen (aus 90%igem Alkohol). F: 46—47°. Kp_{14}: 218° bis 218,5°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in 80%igem Alkohol, sonst leicht löslich. — Wird durch ½-stdg. Erwärmen mit 10%igem alkoh. Kali leicht, von sisdender Salzsäure viel schwerer in Camphocarbonsäure, Benzoesäure und Alkohol gespalten.

O - Carbäthoxy - enol - camphocarbonsäure - äthylester $C_{16}H_{24}O_5$ = $C_8H_{14}\Big\langle{C\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Man erwärmt 10 Stdn. 26 g Camphocarbonsäureäthylester mit 3,4 g Natrium in 80 ccm absol. Äther und erhitzt dann noch 10 Stdn. mit 13,5 g Chlorameissnsäursäthylester (BRÜHL, *B.* **24**, 3392). — Zähflüssiges, ananasähnlich riechendes Öl. Kp_{20}: 179,5—181,5° (korr.); D_4^{20}: 1,0759; $D_4^{19,4}$: 1,0765; $n_\alpha^{19,4}$: 1,47147; $n_D^{19,4}$: 1,47417; $n_\gamma^{19,4}$: 1,48729 (B., *B.* **24**, 3709). — Alkoh. Kali regeneriert Camphocarbonsäure (B., *B.* **24**, 3392).

O - Acetyl - enol - camphocarbonsäure - isoamylester $C_{18}H_{28}O_4$ = $C_8H_{14}\Big\langle{C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \atop C\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}}$. *B.* Durch Kochen von Natriumcamphocarbonsäureisoamylester mit Acetylchlorid in Äther (B., *B.* **35**, 4036). — Zähflüssiges Öl. $Kp_{10,5}$: 170—171°. $D_4^{20,5}$: 1,0223. $n_\alpha^{20,5}$: 1,47426; $n_D^{20,5}$: 1,47717; $n_\gamma^{20,5}$: 1,49049. — Wird schon von 5%iger Salzsäurs in Camphocarhonsäure, Essigsäure und Isoamylalkohol gespalten.

O - Methyl - enol - camphocarbonsäure - nitril, O - Methyl - 3 - cyan - enol - campher $C_{12}H_{17}ON = C_8H_{14}\Big\langle{C\cdot O\cdot CH_3 \atop C\cdot CN}$. *B.* Entsteht neben 3-Methyl-3-cyan-campher hei der Einw. von Natriummethylat in Methylalkohol auf ein Gemisch von 3-Cyan-campher (Syst. No. 1285) und Methyljodid (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **118**, 690; H., *C. r.* **136**, 788). — Weiße Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 63°; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkali (H., M., *C. r.* **118**, 690). $[\alpha]_D$: +146° (in Benzol), +156,2° (in Alkohol), +177° (in Essigsäure), +165,6° (in Methyljodid), +154° (in Natriumäthylatlösung) (H., M., *C. r.* **136**, 1528). — Liefert mit Brom 3-Brom-3-cyan-campher (Syst. No. 1285) (H., M., *C. r.* **118**, 690). Zerfällt hei Einw. von wäßr. Salzsäure in Methylchlorid und 3-Cyan-campher (H., M., *C. r.* **118**, 690). Längers Einw. von alkoh. Kali liefert Camphocarbonsäure (H., M., *C. r.* **118**, **691**).

O - Äthyl - enol - camphocarbonsäure - nitril, O - Äthyl - 3 - cyan - enol - campher $C_{13}H_{19}ON = C_8H_{14}\Big\langle{C\cdot O\cdot C_2H_5 \atop C\cdot CN}$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf ein Gemisch

von 3-Cyan-campher und Äthyljodid in Methylalkohol (HALLER, *C. r.* **113**, 57; **136**, 788). — Kp_{21}: 163—165°; $[\alpha]_D$: +120,71° (1/2 Mol.-Gew. in 1 Liter Toluol) (H., *C. r.* **113**, 57).

O-Propyl-enol-camphocarbonsäure-nitril, O-Propyl-3-cyan-enol-campher $C_{14}H_{21}ON = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}{C\cdot CN}$. *B.* Neben einer geringen Menge von 3-Propyl-3-cyan-campher durch allmählichen Zusatz der theoretischen Menge Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, zu einem Gemisch von 3-Cyan-campher und Propyljodid (HALLER, *C. r.* **113**, 57; *C. r.* **136**, 789). — Nadeln (aus Alkohol oder Toluol). F: 46°; Kp_{20}: 140—150°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, unlöslich in Wasser (H., *C. r.* **113**, 57). $[\alpha]_D$: +94,12° (in Benzol), +100° (in Alkohol), +103,12° (in Essigsäure) (H., MINGUIN, *C. r.* **136**, 1528).

O-Allyl-enol-camphocarbonsäure-nitril, O-Allyl-3-cyan-enol-campher $C_{14}H_{19}ON = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2}{C\cdot CN}$. *B.* Neben 3-Allyl-3-cyan-campher durch allmählichen Zusatz der theoretischen Menge Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, zu einem Gemisch von 3-Cyan-campher und Allyljodid (HALLER, *C. r.* **136**, 789). — Öl. Kp_{10}: 140° bis 150°. $[\alpha]_D$: +124° (in Alkohol).

O-[β-Oxy-γ-äthoxy-propyl]-enol-camphocarbonsäure-nitril, O-[β-Oxy-γ-äthoxy-propyl]-3-cyan-enol-campher $C_{16}H_{25}O_3N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5}{C\cdot CN}$. *B.* Aus 3-Cyan-campher mit Epichlorhydrin und Natriumäthylat in absol. Alkohol (HALLER, *Bl.* [3] **31**, 371). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 3-Cyan-campher.

enol-Camphocarbonsäurenitril-O-essigsäure, Cyancamphoessigsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H}{C\cdot CN}$. *B.* Die Ester werden erhalten, wenn man die aus 3-Cyan-campher und Natrium in siedendem Xylol entstehende Natrinmverbindung mit Chlor- oder Jod-essigsäure-estern erhitzt; man verseift sie mit alkoh. Kalilauge (HALLER, COURÉMÉNOS, *C. r.* **140**, 1432). — Krystalle (aus Xylol). F: 98—99°. $[\alpha]_D$: +113,69°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform, schwer löslich in kaltem Xylol. — $KC_{13}H_{16}O_3N$. Weiße Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{13}H_{16}O_3N)_2$. Hellgraues, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Alkohol und Methylalkohol.

Methylester $C_{14}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3}{C\cdot CN}$. *B.* s. o. im Artikel enol-Camphocarbonsäurenitril-O-essigsäure. — Krystalle. F: 67°; Kp_{25}: 150—156°; $[\alpha]_D$: +78,10° (H., C., *C. r.* **140**, 1432).

Äthylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{C\cdot CN}$. *B.* s. o. im Artikel enol-Camphocarbonsäurenitril-O-essigsäure. — Öl. Kp_{16}: 190—200°; D^0: 1,09; $[\alpha]_D$: +79,44°; unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (H., C., *C. r.* **140**, 1431). — Konz. Salzsäure liefert 3-Cyan-campher (H., C.).

Amid $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2}{C\cdot CN}$. *B.* Durch Erhitzen der enol-Camphocarbonsäurenitril-O-essigsäureester mit überschüssiger absol.-alkoh. Ammoniaklösung auf 100° in geschlossenem Rohr (H., C., *C. r.* **140**, 1432). — Krystalle (aus Benzol). F: 120°. $[\alpha]_D$: +95,73°.

enol-Camphocarbonsäurenitril-O-α-propionsäure, Cyancampho-α-propionsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H}{C\cdot CN}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen, die beide genetisch mit d-Campher verknüpft sind.

a) ***Hochschmelzende Cyancampho-α-propionsäure*** $C_{14}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H}{C\cdot CN}$. *B.* Die Ester entstehen neben den Estern der niedrigschmelzenden Form, wenn man die aus 3-Cyan-campher und Natrium in siedendem Xylol erhältliche Natriumverbindung mit inakt. α-Brom-propionsäureestern erhitzt; man trennt die diastereoisomeren Ester durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol und verseift mit alkoh. Kalilauge oder Natriumäthylat (HALLER, COURÉMÉNOS, *C. r.* **140**, 1434). — F: 109°. $[\alpha]_D$: +93,06°. — $NH_4C_{14}H_{18}O_3N$. Krystallinisch. Löslich in Wasser. —

$Cu(C_{14}H_{18}O_3N)_2$. Amorph. Unlöslich in Wasser. — $AgC_{14}H_{18}O_3N$. Amorph. Unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3\\ \vdots \\ C\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* s. S. 39 bei der Säure. — F: 44°; $[\alpha]_D$: +175,44° (H., C., *C. r.* **140**, 1433).

Äthylester $C_{16}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \vdots \\ C\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* s. S. 39 bei der Säure. — Nadeln. F: 49°; $[\alpha]_D$: +144,08°; leichter löslich in den organischen Lösungsmitteln als das linksdrehende Isomere (H., C., *C. r.* **140**, 1432). — Konz. Salzsäure spaltet 3-Cyan-campher ab (H., C.).

Amid $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2\\ \vdots \\ C\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen der entsprechenden Ester (s. o.) mit überschüssigem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (H., C., *C. r.* **140**, 1434). — Nadeln. F: 170,5°. $[\alpha]_D$: +93,02°.

b) ***Niedrigschmelzende Cyancampho-α-propionsäure*** $C_{14}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H\\ \vdots \\ C\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* s. S. 39 bei der hochschmelzenden Cyancampho-α-propionsäure. — F: 85°; $[\alpha]_D$: +13,43° (HALLER, COURÉMÉNOS, *C. r.* **140**, 1434).

Methylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3\\ \vdots \\ C\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* s. S. 39 bei der hochschmelzenden Cyancampho-α-propionsäure. — Krystalle. Monoklin (WYROUBOW, *C. r.* **140**, 1434). F: 80—81°; $[\alpha]_D$: —41,76° (H., C., *C. r.* **140**, 1434).

Äthylester $C_{16}H_{23}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \vdots \\ C\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* s. S. 39 bei der hochschmelzenden Cyancampho-α-propionsäure. — Blättchen. F: 74,5°; $[\alpha]_D$: —33,78°; löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol (H., C., *C. r.* **140**, 1433). — Konz. Salzsäure spaltet 3-Cyan-campher ab (H., C.).

Amid $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2\\ \vdots \\ C\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen der entsprechenden (linksdrehenden) Ester (s. o.) mit überschüssigem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (H., C., *C. r.* **140**, 1434). — Nadeln. F: 183°. $[\alpha]_D$: +75,20°. Löslich in Benzol, Äther, Ligroin und Chloroform.

enol-Camphocarbonsäurenitril-O-α-isobuttersäureäthylester, Cyancampho-α-isobuttersäureäthylester $C_{17}H_{25}O_3N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \vdots \\ C\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit der Natriumverbindung des 3-Cyan-camphers in Xylol (HALLER, COURÉMÉNOS, *C. r.* **140**, 1435). — Öl. Kp_{18}: 220—226°. — Konz. Salzsäure spaltet 3-Cyan-campher ab.

4. 1.3.4-Trimethyl-1-äthyl-cyclohexadien-(3.5)-ol-(5)-carbonsäure-(2)

$C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\searrow \\ \searrow C(OH)=\!=\!=\!=\!=CH\nearrow\end{smallmatrix}C<\begin{smallmatrix}CH_3\\ C_2H_5\end{smallmatrix}$.

Nitril, 1.3.4-Trimethyl-1-äthyl-2-cyan-cyclohexadien-(3.5)-ol-(5) $C_{12}H_{17}ON = CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow C(CH_3)\cdot CH(CN)\searrow \\ \searrow C(OH)=\!=\!=CH\nearrow\end{smallmatrix}C<\begin{smallmatrix}CH_3\\ C_2H_5\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1.3.4-Trimethyl-1-äthyl-2-cyan-cyclohexen-(3)-on-(5), Syst. No. 1285.

Benzoat des Nitrils $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_3(C_2H_5)\cdot CN$. Öl. Kp_{40}: 250°; unlöslich in Alkalien (GARDNER, HAWORTH, *Soc.* **95**, 1960).

Carbonat des Nitrils $C_{25}H_{32}O_3N_2 = CO[O\cdot C_6H_2(CH_3)_3(C_2H_5)\cdot CN]_2$. *B.* Man löst 1.3.4-Trimethyl-1-äthyl-2-cyan-cyclohexen-(3)-on-(5) (Syst. No. 1285) in wäßr. Kalilauge und leitet einen Strom von Phosgen in die Lösung (G., H., *Soc.* **95**, 1960). — Zähes Öl. Kp_{25}: 260°.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{24}O_3$.

1. ***Dihydroalantolsäure*** $C_{15}H_{24}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{22}\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2462) entsteht aus Alantolacton (Syst. No. 2463), ferner aus Alantolacton-monohydro-

chlorid (Syst. No. 2462) oder -dihydrochlorid (Syst. No. 2461) durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Suspension, Ansäuern und Erwärmen; man verseift es durch Erwärmen mit Barytwasser (BREDT, POSTH, *A.* **285**, 374). — $AgC_{15}H_{23}O_3$. Etwas löslich in Wasser. — $Ba(C_{15}H_{23}O_3)_2$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°.

Amid $C_{15}H_{25}O_2N = HO \cdot C_{14}H_{22} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen des Dihydroalantolactons mit alkoh. Ammoniak (B., P., *A.* **285**, 375). — Kryställchen (aus Alkohol). Verliert bei 186° NH_3.

2. ***Dihydroisoalantolsäure*** $C_{15}H_{24}O_3 = HO \cdot C_{14}H_{22} \cdot CO_2H$. *B.* Aus Isoalantolacton (Syst. No. 2463) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam; man säuert unter Kühlung mit HCl an (SPRINZ, *B.* **34**, 779; *Ar.* **239**, 209). — Krystalle (aus kaltem Alkohol mit Wasser). F: 122—123° (SP., *B.* **34**, 779; *Ar.* **239**, 209). — $AgC_{15}H_{23}O_3$. F: 163° (unter Aufschäumen); sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (SP., *Ar.* **239**, 209). — $Ba(C_{15}H_{23}O_3)_2$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser (SP., *Ar.* **239**, 210).

Amid $C_{15}H_{25}O_2N = HO \cdot C_{14}H_{22} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Stehen des Dihydroisoalantolactons (Syst. No. 2462) mit alkoh. Ammoniak (SP., *B.* **34**, 780; *Ar.* **239**, 210). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

6. **Cyclogallipharsäure** $C_{21}H_{36}O_3 = HO \cdot C_{20}H_{34} \cdot CO_2H$. *V.* In den Galläpfeln (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **242**, 256; *J. pr.* [2] **69**, 385). — *Darst.* Man löst die grüngefärbte, salbenartige Masse, welche bei der fabrikmäßigen Herstellung des Tannins aus Galläpfeln als Destillationsrückstand des äther. Auszuges nach Entfernnng der Gallussäure, Ellagsäure usw. hinterbleibt, in Eisessig und reinigt die aus der vom ungelöst bleibenden Chlorophyll abfiltrierten Lösung auskrystallisierende Säure durch Umlösen aus Petroläther (K.-K., SCHELLE, *Ar.* **242**, 257; *J. pr.* [2] **69**, 387). — Prismen (aus Petroläther). F: 89°, Erstarrungspunkt: 64—65°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, CS_2, Petroläther, Eisessig; optisch inaktiv; die alkoh. Lösung reagiert sauer; sie wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt (K.-K., SCH.). — Bildet beim Erhitzen auf 200° die Verbindung $C_{41}H_{70}O_3$ („Cyclogallipharsäureketoanhydrid", S. 42), beim Erhitzen auf 250° die Verbindung $C_{20}H_{36}O$ („Cyclogallipharol", s. u.) (K.-K., SCH.). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entsteht „Cyclogallipharol", neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen (K.-K., SCH.). Cyclogallipharsäure wird in wäßr. oder alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ nicht oxydiert (K.-K., RICHTER, *Ar.* **245**, 28; *J. pr.* [2] **75**, 308). $KMnO_4$ oxydiert zu Gallipharsäure (Bd. II, S. 376), Buttersäure, Oxalsäure und Glycerin (K.-K., SCH.). Konz. Salpetersäure erzeugt 2 isomere Nitroverbindungen $C_{15}H_{24}O(NO_2)_2$ (S. 42), ferner Buttersäure und Oxalsäure (K.-K., SCH.). Zinkstaubdestillation liefert aromatische Kohlenwasserstoffe, unter ihnen Naphthalin und m-Xylol; bei der Einw. von HI und rotem P im geschlossenen Rohr entsteht anscheinend ein Kohlenwasserstoff (K.-K., SCH.). Bei der Einw. von Bromwasser auf die alkoh. Lösung der Säure entsteht eine Bromverbindung $C_{21}H_{35}O_3Br_3$ (S. 42) (K.-K.; SCH.). Konz. Schwefelsäure löst die Säure farblos unter Bildung einer in Wasser löslichen Sulfonsäure (K.-K., SCH.). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entstehen bei 300° „Cyclogallipharol", Essigsäure, Oxalsäure und etwas asymm. m-Xylenol (?) (K.-K., SCH.).

$KC_{21}H_{35}O_3$. Nadeln. F: 73,5°; leicht löslich in Wasser; die Lösung schäumt beim Schütteln und erstarrt bei genügender Konzentration zu einer Gallerte (K.-K., R.). — $Cu(C_{21}H_{35}O_3)_2 + H_2O$. Hellgrün, amorph. Färbt sich bei 79° dunkler, schmilzt bei 81°; verliert sein Wasser erst bei 100°; ist in der Hitze etwas flüchtig (K.-K., R.). — $AgC_{21}H_{35}O_3$. Unlöslich in Wasser und Alkohol (K.-K., SCH.). — $Ca(C_{21}H_{35}O_3)_2$. Löslich in Alkohol (K.-K., SCH.). — $Ba(C_{21}H_{35}O_3)_2 + 2H_2O$. Weiß, amorph. Sintert bei 89—90°, schmilzt bei 121°; verliert sein Wasser auch bei 121° nicht vollständig (K.-K., R.). — $Cd(C_{21}H_{35}O_3)_2$. Weiß, amorph. Sintert bei 133°, schmilzt bei 135,5° (K.-K., R.). — $HgC_{21}H_{35}O_3 + 3H_2O$. Weiß, amorph. F: 139,5°; verliert sein Wasser bei 100° noch nicht (K.-K., R.). — $4Pb(C_{21}H_{35}O_3)_2 + Pb(OH)_2$. Weiß, amorph. Zersetzt sich bereits bei 170° teilweise unter Gelbfärbung, schmilzt bei 185—187° unter Gasentwicklung (K.-K., R.). — $3Pb(C_{21}H_{35}O_3)_2 + Pb(OH)_2$. Weiß, amorph. F: 225—230° (Zers.) (K.-K., R.). — $HO \cdot Fe(C_{21}H_{35}O_3)_2$. Amorphes, dunkelviolettes, sich fettig anfühlendes Pulver. Färbt sich bei 58° dunkler, schmilzt bei 63° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, teilweise löslich in 90%igem Alkohol mit rotvioletter Farbe, ziemlich leicht löslich in Äther und CS_2 mit dunkelbraunrotvioletter, in Petroläther und Benzol mit hellrotvioletter, in Chloroform mit dunkelrotvioletter Farbe, jedoch in allen Fällen unter Hinterlassung eines geringen nnlöslichen Rückstandes (K.-K., R.).

Verbindung $C_{20}H_{36}O$, „Cyclogallipharol". *B.* Durch rasches Erhitzen von Cyclogallipharsäure auf 250° (KUNZ-KRAUSE, SCHELLE, *Ar.* **242**, 273; *J. pr.* [2] **69**, 409). Durch trockne Destillation des cyclogallipharsauren Calciums neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen (K.-K., SCH.). Durch Schmelzen der Cyclogallipharsäure mit Kaliumhydroxyd bei

300°, neben Essigsäure, Oxalsäure und asymm. m-Xylenol (?) (K.-K., SCH.). Durch Erhitzen von Cyclogallipharsäure mit 50%iger wäßr. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 150° (K.-K., SCH.). — Nadeln (aus Petroläther). Zeigt angenehmen, an Heublumen erinnernden Geruch. F: 46°. Sublimierbar. Ist unlöslich in Ätzalkalien. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ nicht gefärbt und durch $AgNO_3$ nicht gefällt. — Entfärbt in alkoh. Lösung Bromwasser. Reagiert nicht mit Hydroxylamin.

Verbindung $C_{41}H_{70}O_3$, „Cyclogallipharsäureketoanhydrid". *B.* Durch Erhitzen von Cyclogallipharsäure auf 200° (K.-K., SCH., *Ar.* **242**, 270; *J. pr.* [2] **69**, 405). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Geruch an frisches Heu erinnernd. F: 48°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Eisessig. Reagiert neutral, unlöslich in Ätzalkalien; färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ nicht.

Verbindung $C_{21}H_{35}O_3Br_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Bromwasser auf die alkoh. Lösung der Cyclogallipharsäure (K.-K., SCH., *Ar.* **242**, 265; *J. pr.* [2] **69**, 397). — Prismen (aus Alkohol). F: 61°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform usw. und Alkalien. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

Höherschmelzende Nitroverbindung $C_{15}H_{24}O_5N_2 = C_{15}H_{24}O(NO_2)_2$ aus Cyclogallipharsäure, „α-Nitroverbindung". *B.* Durch Eintragen der Cyclogallipharsäure in konz. siedende Salpetersäure und Eindampfen des Reaktionsproduktes (K.-K., SCH., *Ar.* **242**, 266; *J. pr.* [2] **69**, 400). — Fast farblose, prismatische Nadeln. F: 63,5°. — Beständig gegen Zinn und Salzsäure. Liefert bei der Reduktion mit aktiviertem Aluminium in alkoh. Lösung oder mit Zinkstaub in wäßr. Lösung eine Nitroaminoverbindung (s. u.). — Bariumsalz. Löslich in Wasser.

Niedrigerschmelzende Nitroverbindung $C_{15}H_{24}O_5N_2 = C_{15}H_{24}O(NO_2)_2$ aus Cyclogallipharsäure, „β-Nitroverbindung". *B.* Man behandelt Cyclogallipharsäure mit rauchender Salpetersäure und gießt dann in Wasser (K.-K., SCH., *Ar.* **242**, 266; *J. pr.* [2] **69**, 400). — Gelblichrote Blättchen (aus Alkohol). F: 59,5°. — Beständig gegen Zinn und Salzsäure. Liefert bei der Reduktion mit aktiviertem Aluminium in alkoh. Lösung oder mit Zinkstaub in wäßr. Lösung eine Nitroaminoverbindung (s. u.). — Bariumsalz. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Nitroaminoverbindung $C_{15}H_{26}O_3N_2 = C_{15}H_{23}(NO_2)(NH_2)(OH)$. *B.* Durch Reduktion der Nitroverbindungen $C_{15}H_{24}O(NO_2)_2$ aus Cyclogallipharsäure (s. o.) mit aktiviertem Aluminium in alkoh. Lösung oder mit Zinkstaub in wäßr. Lösung (K.-K., SCH., *Ar.* **242**, 269; *J. pr.* [2] **69**, 403). — Dunkelgrüne Blättchen mit 1 H_2O. F: 47°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther mit grüner Farbe; durch Alkalien werden diese Lösungen orangerot gefärbt. — Äußerst unbeständig, färbt sich an der Luft unter teilweiser Verflüssigung sofort braun.

Acetat der Cyclogallipharsäure $C_{23}H_{38}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{20}H_{34}\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 3 g Cyclogallipharsäure mit 6 g Essigsäureanhydrid und 3 g Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 150° (K.-K., SCH., *Ar.* **242**, 262; *J. pr.* [2] **69**, 393). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 71°. Wird durch $FeCl_3$ in alkoh. Lösung nicht gefärbt. — $AgC_{23}H_{37}O_4$.

Cyclogallipharsäure-äthylester $C_{23}H_{40}O_3 = HO\cdot C_{20}H_{34}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von KOH und Äthyljodid auf die absol.-alkoh. Lösung der Cyclogallipharsäure (K.-K., SCH., *Ar.* **242**, 263; *J. pr.* [2] **69**, 395). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 37°. Löslich in Chloroform, Eisessig, CS_2. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

Dibrom-cyclogallipharsäure-äthylester $C_{23}H_{38}O_3Br_2 = HO\cdot C_{20}H_{32}Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Bromlösung auf die alkoh. Lösung des Cyclogallipharsäureäthylesters (K.-K., SCH., *Ar.* **242**, 265; *J. pr.* [2] **69**, 398). — Prismen (aus Alkohol). F: 46°.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Über die KOLBEsche Synthese aromatischer Oxy-carbonsäuren s. Bd. VI, S. 108.

Verbrennungswärme aromatischer Oxy-carbonsäuren: STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 129; STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **50**, 388. Affinität aromatischer Oxy-carbonsäuren, bestimmt durch Messung des elektrischen Leitvermögens: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 344; *Ph. Ch.* **3**, 247; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **23**, 79; EULER, *Ph. Ch.* **21**, 257; bestimmt durch Rohrzuckerinversion: KORAL, *J. pr.* [2] **34**, 109; bestimmt nach Lichtabsorptionsmethoden: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 163; SALM, *Ph. Ch.* **63**, 100. Elektrisches Leitvermögen der Hydroxyl und Carboxyl in der Seitenkette enthaltenden Säuren und von deren Alkyläthersäuren: FINDLAY, TURNER, OWEN, *Soc.* **95**, 938. o-Oxy-carbonsäuren geben in verd. wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ Blau- bis Violettfärbung (vgl. H. MEYER, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl. [Berlin 1916], S. 480). Salz- und Komplexsalzbildung der Oxybenzoesäuren: LEY, ERLER, *Z. a. Ch.* **56**, 401. Verhalten gegen

Indicatoren: ENGEL, *A. ch.* [6] **8**, 573. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] **7**, 573.

Zur Hydrierung aromatischer Oxy-carbonsäuren vgl.: EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 257; EINHORN, *A.* **291**, 297; **295**, 173; HIBBERT, PERKIN, *Soc.* **95**, 1871. Abspaltung von CO_2 aus aromatischen Oxy-carbonsäuren beim Erhitzen: GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 325, beim Erhitzen in Gegenwart von Anilin: CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 72; vgl. auch VAUBEL, *J. pr.* [2] **53**, 556, in Gegenwart von Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure: GRAEBE, *A.* **139**, 143. Oxy-carbonsäuren, welche die Hydroxylgruppe in m-Stellung zur Carboxylgruppe enthalten, kondensieren sich im Gegensatz zu o- und p-Oxy-carbonsäuren beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zu Oxyanthrachinonen (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 2142). Einw. von $SOCl_2$ auf aromatische Oxy-carbonsäuren: H. MEYER, *M.* **22**, 429. Einw. von PCl_3 und von PCl_5 auf in o-Stellung zum Hydroxyl substituierte o-Oxy-carbonsäuren: ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 221; *A.* **346**, 299. — Zur Alkylierung der Hydroxylgruppe in aromatischen Oxy-carbonsäuren vgl. HERZIG, *B.* **27**, 2120; GRAEBE, *A.* **340**, 207. Zur Benzoylierung aromatischer Oxy-carbonsäuren vgl. LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3360.

Einfluß der Oxybenzoesäuren auf den Stoffwechsel: ROCKWOOD, *C.* **1909** II, 1359. Zur antiseptischen Wirkung vgl. WEHMER, *Ch. Z.* **21**, 74.

Alkyläthersäuren der aromatischen Oxy-carbonsäuren. Verhalten von Methyläthersäuren aromatischer Oxy-carbonsäuren bei der Destillation: POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 139.

Ester der aromatischen Oxy-carbonsäuren. Anfangsgeschwindigkeit und Gleichgewicht bei der Esterbildung aus Oxybenzoesäuren und Isobutylalkohol: MENSCHUTKIN, *B.* **15**, 165; *A. ch.* [5] **30**, 112. Geschwindigkeit der Veresterung aromatischer Oxy-carbonsäuren mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl: V. MEYER, *B.* **28**, 188; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 241. Einfluß von zu Carboxyl in o-Stellung befindlichen Substituenten auf die Veresterung von o-Oxy-carbonsäuren mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl: V. MEYER, *B.* **28**, 1256. Geschwindigkeit der Veresterung von Oxybenzoesäuren mit Äthylalkohol in Gegenwart von HCl: KAILAN, *M.* **28**, 115. Geschwindigkeit der Verseifung der Mandelsäureester, ihrer Homologen und der Alkyläthermandelsäurealkylester: FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 749; FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **95**, 1004.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. ***2-Oxy-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-benzoesäure, o-Oxy-benzoesäure, Salicylsäure*** (Acidum salicylicum) $C_7H_6O_3$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen.

(Formel: Benzolring, Stellungen 1–6; 1: $.CO_2H$, 2: $.OH$)

Geschichtliches.

Salicylsäure wurde im Jahre 1838 von PIRIA (*C. r.* **7**, 937; *A.* **29**, 303; **30**, 165) entdeckt, der sie durch Einw. von Kali auf Salicylaldehyd erhielt. Im Jahre 1859 stellte sie KOLBE (*A.* **113**, 126) aus Phenol, Natrium und Kohlendioxyd dar. KOLBE und LAUTEMANN (*A.* **115**, 157, 178; *J. pr.* [2] **10**, 104) erkannten sie als Oxybenzoesäure.

Vorkommen und Bildung aus pflanzlichen Stoffen.

Salicylsäure ist in Form ihres Methylesters im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Dieser Ester findet sich in den Pflanzen gewöhnlich nicht als solcher, sondern an Zucker gebunden als Glykosid (z. B. Gaultherin, Syst. No. 4776) (vgl. PROCTER, *C.* **1844**, 473; SCHNEEGANS, GEROCK, *Ar.* **232**, 437); das Glykosid wird von einem Enzym (Gaultherase) begleitet, durch welches es unter Bildung des Salicylsäuremethylesters gespalten wird (vgl. PROCTER; SCHNEEGANS, *C.* **1897** I, 326; BOURQUELOT, *C. r.* **122**, 1002; BEIJERINCK, *C.* **1899** II, 259; TAILLEUR, *C. r.* **132**, 1235). Der Ester findet sich daher in äther. Ölen, von denen einige (z. B. Birkenrindenöl, Wintergrünöl) fast ganz aus ihm bestehen. Salicylsäuremethylester ist enthalten in dem durch Enfleurage der Tuberosenblüten gewonnenen Tuberosenblütenöl (HESSE, *B.* **36**, 1465); im äther. Öl aus der Rinde von Betula lenta (Birkenrindenöl) (PROCTER, *C.* **1844**, 473; PETTIGREW, *Pharm. Journ. Trans.* [3] **14**, 167; *J.* **1883**, 1424; POWER, *Ch. N.* **62**, 77; SCHNEEGANS, GEROCK, *Ar.* **232**, 437; SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1895**, 47; vgl. auch BOURQUELOT, *C. r.* **122**, 1004); in dem Hypokotyl von Buchenkeimlingen (TAILLEUR, *C. r.* **132**, 1235); im äther. Öl aus Cananga odorata (Ylang-Ylang-Öl) neben Salicylsäurebenzylester (SCHI. &. Co., Ber. Okt. **1901**, 58); im äther. Öl aus Lindera Benzoin Meißner (SCHIMMEL & Co., Ber. Sept. **1885**, 27); im äther. Öl aus den Wurzeln, dem Rhizom und dem Kraut von Spiraea Ulmaria, Spiraea Filipendula und anderer Spiraea-Arten (NIETZKI, *Ar.* **204**, 429; SCHN., GE., *Journ. d. Pharmacie v. Elsaß-Lothringen* **19** [1892], 3, 55; BOU., *C. r.* **122**, 1003; BEIJ., *C.* **1899** II, 259); in dem aus den Blüten der Acacia Farnesiana und Acacia Cavenia

gewonnenen Cassieblütenöl (WALBAUM, *J. pr.* [2] **68**, 239, 250; SCHI. & Co., Ber. Okt. **1903**, 14); im äther. Öl aus den Blättern von Erythroxylon Coca (VAN ROMBURGH, *R.* **13**, 425); im algerischen (?) Rautenöl (POWER, LEES, *Soc.* **81**, 1587); im äther. Öl aus der Wurzel der Polygala Senega (REUTER, *Ar.* **227**, 313, 453; SCHNEEGANS, *C.* **1895** II, 500; **1896** I, 117; BOURQUELOT, *C. r.* **122**, 1003); in den Wurzeln anderer Polygala-Arten (v. RO., *R.* **13**, 421; BOURQUELOT, *C. r.* **119**, 802); im äther. Öle aus den Teeblättern (Teeöl) (SCHI. & Co., Ber. April **1898**, 53; *C.* **1898** I, 991); im äther. Öl aus verschiedenen Varietäten der Viola tricolor (SCHI. & Co., Ber. Okt. **1899**, 58; *C.* **1899** II, 881; DESMOULIÈRE, *Journ. Pharm. et Chim.* [6] **19**, 122; *C.* **1904** I, 958); im Nelkenöl (MASSON, *C. r.* **149**, 796; vgl. SCHEUCH, *A.* **125**, 15; ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 152); im äther. Öl aus dem Stengel der Monotropa Hypopitys (WINCKLER, *Vierteljahresschr. f. prakt. Pharmacie* **6** [1857], 571; BOU.. *C. r.* **119**, 803; **122**, 1002); im äther. Öl aus den Blättern von Gaultheria procumbens (Wintergrünöl, Gaultheriaöl) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 327; *A.* **48**, 60; PROCTER, *A.* **48**, 66; *J. pr.* [1] **29**, 469; POWER, *Ch. N.* **62**, **75**, 92; SCHI. & Co., Ber. Okt. **1895**, 47; Okt. **1905**, 71; vgl. BOU., *C. r.* **122**, 1002); im äther. Öl aus Gaultheria leucocarpa und aus G. punctata (= Andromeda Leschenaultii) (BROUGHTON, *J.* **1876**, 588; DE VRIJ, *J.* **1871**, 807; KÖHLER, *B.* **12**, 246), im äther. Öl von Hedeoma pulegioides Pers. (BARROWCLIFF, *Soc.* **91**, 876). Zusammenstellung von Salicylsäuremethylester liefernden Pflanzen: VAN ROMBURGH, *Verslag omtrent den staat van's Lands Plantentuin te Buitenzorg* **1897**, 37; **1898**, 29; **1901**, 58; SCHIMMEL & Co., Ber. Okt. **1898**, 51; April **1899**, 51; Okt. **1899**, 58; April **1900**, 47; KREMERS, JAMES, *C.* **1898** I, 991; vgl. auch *Gildem.-Hoffm.* **1**, 523. — Als Ester eines Harzalkohols (Ammoresinotannol) findet sich Salicylsäure in dem Harze des Gummi ammoniacum (des eingedickten Milchsaftes von Dorema Ammoniacum) (TSCHIRSCH, LUZ, *Ar.* **233**, 555).

Viel seltener als ihr Methylester und immer nur in geringer Menge ist die Salicylsäure selbst in Pflanzen beobachtet worden. Freie Salicylsäure ist nachgewiesen in den Blättern, Stengeln usw. von Yucca, Tulpen und Hyacinthen (GRIFFITHS, *Chem. N.* **60**, 59); in Reseda odorata (MANDELIN, *Sitzungsberichte der Naturforscher-Ges., Dorpat* **6** [1884], 404); im Kraut von Spiraea Ulmaria (MA., *Sitzungsber. der Naturf.-Ges., Dorpat* **6** [1884], 411); in den Blüten von Spiraea Ulmaria (LÖWIG, WEIDMANN, *Ann. d. Physik* **46**, 83; *J. pr.* [1] **19**, 236; SCHNEEGANS, GEROCK, *Journ. d. Pharmacie von Els.-Lothringen* **19** [1892], 7; vgl. dagegen MA., *Sitzungsber. der Naturf.-Ges., Dorpat* **6** [1884], 409) und in den Wurzeln und Früchten von Spiraea Ulmaria (SCHNEEGANS, GEROCK); in der Wurzel von Polygala Senega (SCHNEEGANS, *C.* **1895** II, 500; **1896** I, 117); in Blättern, Stengeln, Blüten usw. verschiedener Varietäten der Viola tricolor und anderer Viola-Arten, neben einem Salicylsäuremethylester abspaltenden Glykosid (MANDELIN, *Pharm. Journ. Trans.* [3] **12**, 627; *Sitzungsber. der Naturf.-Ges., Dorpat* **5** [1881], 223; **6** [1884], 404; *Ar.* **220**, 378; GRIFFITHS, CONRAD, *Chem. N.* **50**, 102; DESMOULIÈRE, *Journ. Pharm. et Chim.* [6] **19**, 121; *C.* **1904** I, 958; WUNDERLICH, *Ar.* **246**, 237). Sehr geringe Mengen freier Salicylsäure finden sich (neben an Harzalkohol gebundener Säure) im Gummi ammoniacum (eingedickten Milchsaft von Dorema Ammoniacum) (TSCHIRSCH, LUZ, *Ar.* **233**, 549). — Geringe Mengen freier Salicylsäure wurden ferner in vielen Pflanzen nachgewiesen, in denen sie ursprünglich wohl zumeist gebunden als Methylester bezw. dessen Glykosid vorkommt, so in Erdbeeren (PORTES, DESMOULIÈRE, *Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel* **5**, 468; SÜSS, *Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte* **1902** II, 1. Hälfte, S. 103; *C.* **1903** II, 841; WINDISCH, *Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel* **6**, 449; *C.* **1903** II, 124; UTZ, *Österr. Chem.-Ztg.* **6**, 386; *C.* **1903** II, 841; MASTBAUM, *Ch. Z.* **27**, 832), in Himbeeren (WIN.; UTZ; GRIMALDI, *C.* **1905** II, 1503), in Weichselkirschen (GRIM.), in Süßkirschen, Sauerkirschen und Vogelkirschen (DESMOULIÈRE, *Journ. Pharm. et Chim.* [6] **19**, 125; *C.* **1904 I**, 958), in den Trauben von Vitis Labrusca L. (GRIM.). Zum Vorkommen der Salicylsäure in Weintrauben bezw. Naturweinen vgl. MEDICUS, *P. C. H.* **31**, 322; FERREIRA DA SILVA, *Bl.* [3] **23**, 795; PELLET, *C.* **1901** II, 663; WINDISCH, *Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel* **5**, 653; *C.* **1902 II**, 669; MASTBAUM, *Ch. Z.* **25**, 465; **27**, 829. Über das Vorkommen in Beeren- und Kernobst vgl.: TRAPHAGEN, BURKE, *Am. Soc.* **25**, 243; SÜSS; WINDISCH, *Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel* **6**, 449; UTZ; MAST., *Ch. Z.* **27**, 829. Salicylsäure wurde ferner nachgewiesen in den Blättern der Passiflora alata, Passiflora actinia und Passiflora Eichleriana (PECKOLT, *Ber. d. Deutsch. Pharmaz. Ges.* **19**, 352, 358, 359); in Calendula officinalis (Ringelblume) (DESMOULIÈRE, *Journ. Pharm. et Chim.* [6] **19**, 124; *C.* **1904** I, 958).

Chemische Bildungen.

Durch Verschmelzen von Phenol mit Ätzkali und Bleidioxyd bei 330° (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 801). Neben der als Hauptprodukt sich bildenden p-Oxy-benzoesäure beim Erhitzen von Phenol mit Tetrachlormethan und wäßr.-alkoh. Alkali im geschlossenen Rohr auf 100° (TIEMANN, REIMER, *B.* **9**, 1285; HASSE, *B.* **10**, 2186). Durch Leiten von Kohlendioxyd über Natriumphenolat, welches zunächst langsam von 100° auf 180° und zuletzt auf 220°

bis 250° erhitzt wird; es destilliert während des Prozesses freies Phenol in einer der Hälfte des angewandten Natriumphenolates entsprechenden Menge ab (KOLBE, *J. pr.* [2] **10**, 95; D. R. P. 426; *Frdl.* 1, 229; vgl. Ko., LAUTEMANN, *A.* **113**, 126; **115**, 201). Über die Zwischenprodukte bei der KOLBEschen Salicylsäure-Synthese vgl. BAUMANN, *B.* **11**, 1910; HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 39; SCHMITT, *J. pr.* [2] **31**, 397; LOBRY DE BRUYN, TIJMSTRA Bz., *R.* **23**, 385; TIJ. Bz., *B.* **38**, 1375; MOLL VAN CHARANTE, *C.* **1907** II, 48; *R.* **27**, 59; BRUNNER, *A.* **351**, 326. Die Bildung von Salicylsäure wird auch bewirkt, wenn man anhaltend CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur über trocknes Natriumphenolat leitet und das so entstandene phenylkohlensaure Natrium $C_6H_5 \cdot O \cdot CO_2Na$ (Bd. VI, S. 157) in geschlossenen Gefäßen auf 120—130° erhitzt (SCHMITT, *J. pr.* [2] **31**, 407). Durch Leiten von CO_2 über Kaliumphenolat bei 135—145° (KOLBE, HARTMANN, *J. pr.* [2] **10**, 99). In geringer Menge beim Erhitzen von Phenol mit $KHCO_3$ und wenig Wasser im geschlossenen Rohr auf 160° (DRECHSEL, *Z.* **1865**, 580). Neben p-Oxy-benzoesäure bei 12-stdg. Erhitzen von Phenol mit $KHCO_3$ in Glycerin auf 180° im CO_2-Strom (BRU., *A.* **351**, 320). Beim Erhitzen eines Gemisches von Phenol und überschüssigem Kaliumcarbonat mit CO_2 im Autoklaven auf 130—160° (MARASSE, D. R. P. 73279, 78708; *Frdl.* **3**, 821; **4**, 152); man kann den größten Teil des Kaliumcarbonats durch Kieselgur ersetzen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 76441; *Frdl.* **4**, 152). Beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein auf 200° erhitztes Gemisch von Soda mit Natriumphenolat (aus Soda und Natriumphenolat ohne CO entsteht keine Salicylsäure) (M. SCHROEDER, *A.* **221**, 42). Beim Erhitzen von Phenol oder Phenolnatrium mit äthylkohlensaurem Natrium im geschlossenen Rohr auf 200° (SCHMITT, *J. pr.* [2] **31**, 404). Neben Phenetol beim Erhitzen von Phenolnatrium mit Äthyl-phenyl-carbonat auf 200° (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 43). Neben viel Äthyl-phenyl-carbonat durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Phenol und Chlorameisensäureäthylester und Verseifung des entstandenen Salicylsäureäthylesters mit heißer konz. Kalilauge (WILM, WISCHIN, *A.* **147**, 154; *Z.* **1868**, 6; vgl. HEN., *J. pr.* [2] **27**, 42). Beim Destillieren von Diphenylcarbonat mit geschmolzenem Natriumhydroxyd neben Phenol oder mit trocknem Natriumäthylat im Wasserstoffstrome neben Phenetol (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **27**, 44; D. R. P. 24151; *Frdl.* **1**, 230; vgl. auch Chem. Fabr. vorm. HOFMANN & SCHOETENSACK, D. R. P. 27609, 30172; *Frdl.* **1**, 231; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 28985; *Frdl.* **1**, 232). Aus o-Amino-phenol durch Ersatz der Aminogruppe durch CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (V. MEYER, *B.* **20**, 3289) und Kochen des entstandenen o-Cyan-phenols (Salicylsäurenitrils) mit konz. Kalilauge (SPILKER, *B.* **22**, 2773). Salicylsäure entsteht ferner beim Schmelzen von o-Kresol mit Kali (BARTH, *A.* **154**, 360). Glatter erfolgt die Salicylsäurebildung beim Erhitzen von o-Kresol mit Kali auf 210—220° unter allmählichem Hinzufügen von Bleidioxyd (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 796), beim Erhitzen von o-Kresol mit Ätzalkalien in Gegenwart von Kupferoxyd auf 260—270°, in Gegenwart von Mangandioxyd auf 250° oder von Eisenoxyd auf 300° (FRIEDLÄNDER, LÖW-BEER, D. R. P. 170230; *C.* **1906** II, 471), beim Eintragen von Kaliumchlorat in eine auf 220° erhitzte Lösung von o-Kresol in hochkonzentrierter Kalilauge in Gegenwart von Kupfer (RUDOLPH, *Z. Ang.* **19**, 384), beim Erhitzen von o-Kresol mit Kali, Natriumchromat und etwas Wasser auf 210—240° (RU., *Z. Ang.* **19**, 384), beim Erhitzen von o-Kresoxyessigsäure (Bd. VI, S. 356) mit Natron auf 260—270° (LEDERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* **4**, 151), durch Erwärmen des o-tolylschwefelsauren Kaliums (Bd. VI, S. 358) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **19**, 706), durch Erwärmen des mono-o-tolyl-phosphorsauren Kaliums (hergestellt durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. o-Kresol mit 1 Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid und Schütteln des entstandenen Phosphorsäureesterchlorids mit einer K_2CO_3-Lösung) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung und Zersetzung des Produktes mit Salzsäure (HEY., KOE., *B.* **19**, 3306). Beim Erhitzen von Salicylalkohol (Saligenin; Bd. VI, S. 891) mit Ätzkali (PIRIA, *A.* **56**, 41). Beim Schmelzen von Salicin (Syst. No. 4776) mit überschüssigem Ätzkali (GERHARDT, *A. ch.* [3] **7**, 217; *A.* **45**, 21; MARCHAND, *J. pr.* [1] **26**, 396). Bei der Oxydation des Salicylaldehydes (Bd. VIII, S. 31) durch Erhitzen mit überschüssigem Kali (PI., *A.* **30**, 165), durch Erhitzen mit ammoniakalischer, natronhaltiger Silbernitratlösung (neben geringen Mengen 3- und 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure) (BRUNNER, MELLET, *J. pr.* [2] **77**, 27), durch Einw. wäßr. Auszüge von Kalbsleber (MEDWEDEW, *C.* **1899** I, 849; **1900** II, 771; DONY, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1093). Bei der Oxydation von 1 Mol.-Gew. benzoesauren Ammoniums durch 1,5 Mol.-Gew. H_2O_2 neben m- und p-Oxybenzoesäure (DAKIN, HERTER, *C.* **1907** II, 2047). Bei der Destillation von benzoesaurem Kupfer (ETTLING, *A.* **53**, 88, 91), oder auch beim Erhitzen dieses Salzes mit 3 Tln. Wasser auf 180° (SMITH, *Am.* **2**, 338). Neben m-Oxy-benzoesäure beim Schmelzen von o-Chlorbenzoesäure (Bd. IX, S. 334) mit Kali oder Natron (OST, *J. pr.* [2] **11**, 390; vgl. KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 186; KEKULÉ, *A.* **117**, 159). Beim Behandeln von o-Chlor-benzoesäure mit Piperidin und Wasser in Gegenwart von Kupfer (ULLMANN, KIPPER, *B.* **38**, 2121). Neben p-Oxy-benzoesäure (?) beim Schmelzen von o-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 347) mit Kali (v. RICHTER, *B.* **4**, 462; RHALIS, *A.* **198**, 103) oder, neben Phenol, beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge auf 170° (HEIDENREICH, V. MEYER, *B.* **25**, 2189). Neben viel m-Oxy-benzoesäure

beim Schmelzen von m-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 349) mit Kali (FRIEDBURG, *A.* **158**, 23; BARTH, *A.* **159**, 237; HÜBNER, *A.* **162**, 71). Neben Phenol beim Erhitzen des Mononatriumsalzes der p-Oxy-benzoesäure im CO_2-Strom auf 280—295° (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **13**, 104). Beim Schmelzen von o-toluolsulfonsaurem Kalium (Syst. No. 1521) mit Kali, neben o-Kresol (WOLKOWA, Ж. **2**, 173; *Z.* **1870**, 326). Beim Schmelzen von o-Toluolsulfonsäureamid mit Kali (FAHLBERG, REMSEN, *B.* **12**, 469). Neben o-Kresol und Benzoesäure beim Schmelzen von o-Toluolsulfonsäureamid mit Kali, Bleidioxyd und Wasser bei 210—220° (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2509). Neben Orcin, Kresol und p-Oxy-benzoesäure beim Schmelzen von (nicht einheitlicher) Chlor-toluol-sulfonsäure, erhalten durch Sulfurierung eines Gemisches von o- und p-Chlor-toluol, mit Kali (VOGT, HENNINGER, *A.* **165**, 369). Neben p-Oxy-benzoesäure beim Schmelzen eines Gemisches von 2- und 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(1[1]) $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (Syst. No. 1521) mit Kali (VOGT, HENNINGER). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) mit Ätzkali und Wasser auf 220—240° (GR., KR., *B.* **39**, 2511). Beim Schmelzen von Benzol-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2) mit Kali (FAHLBERG, REMSEN, *B.* **12**, 472; GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2511). Salicylsäure wird erhalten, wenn man Anthranilsäure in wäßr. Lösung mit nitrosen Dämpfen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) behandelt, bis die Entwicklung von Stickstoffbläschen aufhört, und die Lösung durch Eindampfen konzentriert (GERLAND, *A.* **86**, 147; vgl. auch GRIESS, *A.* **117**, 41; *B.* **9**, 1654; HAND, *A.* **234**, 145). Beim Schmelzen von Cumarin (Syst. No. 2464) mit Ätzkali (DELALANDE, *A. ch.* [3] **6**, 344, 347; *A.* **45**, 333, 336; BLEIBTREU, *A.* **59**, 189). Aus 2-Nitro-cumaron $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{O}{}}>C\cdot NO_2$ (Syst. No. 2367), beim Kochen mit wäßrigen Alkalien oder, neben anderen Produkten, bei der Einw. von Natriumäthylatlösung (STOERMER, KAHLERT, *B.* **35**, 1643). Durch kurzes Kochen von 2-Isonitroso-3-oxo-cumaran $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{O}{}}>C:N\cdot OH$ (Syst. No. 2479) mit Natronlauge (ST., KA., *B.* **35**, 1644). Beim Eindampfen von Flavon (Syst. No. 2468) mit 30%iger Kalilauge, neben Acetophenon, o-Oxy-acetophenon und Benzoesäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1761). Beim Schmelzen von Indigo (Syst. No. 3599) mit Ätzkali oberhalb 300° (CAHOURS, *A.* **52**, 343).

Darstellung.

Darstellung im großen. Man versetzt eine konz. Ätznatronlösung unter Rühren mit der äquimolekularen Menge Phenol, dampft die Lösung in einem Autoklaven bei hohem Vakuum unter Rühren zur Staubtrockne ein (zur Entfernung aller Feuchtigkeit aus dem gebildeten Natriumphenolat ist Erhitzen auf 150—160° erforderlich) und leitet in die auf 100° abgekühlte Reaktionsmasse, unter fortwährendem Rühren, auf 8—10 Atmosphären komprimiertes Kohlendioxyd bei einer unterhalb 145° liegenden Temperatur ein (HEMPEL, G. COHN in ULLMANNs Enzyklopädie d. techn. Chemie, Bd. II [Berlin-Wien 1915], S. 337; vgl. SCHMITT, *J. pr.* [2] **31**, 410; D. R. P. 29939, 38742; *Frdl.* **1**, 233, 234). Zur Befreiung der so hergestellten Salicylat-Schmelze von geringen Mengen beigemischten Natriumphenolats bezw. Phenols behandelt man nach dem Verfahren von P. W. HOFMANN (D. R. P. 65131, 67893; *Frdl.* **3**, 826, 827) ihre (gelb bis braun gefärbte) Lösung mit Zinnsalzlösung in der Wärme, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden ist, fällt das Zinn vollständig aus, filtriert, fällt aus dem Filtrat mit überschüssiger Salzsäure die freie Salicylsäure, trennt sie auf Nutschen und Zentrifugen von der Mutterlauge und wäscht mit Wasser (HEMPEL, COHN). Die so erhaltene Salicylsäure ist technisch rein; um chemisch reine Säure zu gewinnen, krystallisiert man sie aus heißem Wasser um; gute Resultate werden auch bei der Reinigung durch vorsichtige Sublimation gewonnen (HEMPEL, COHN). Reinigung der rohen Säure durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf: RAUTERT, *B.* **8**, 537. — Darst. der Salicylsäure durch Leiten von CO_2 über das beim Verschmelzen von benzolsulfonsaurem Alkali mit Ätzalkalien entstehende Gemenge von Phenolalkali + Alkalisulfit: Chem. Fabr. vorm. E. SCHERING, D. R. P. 133500; *C.* **1902** II, 492.

Darstellung im kleinen. Man versetzt in einer Nickelschale eine Lösung von 12,5 g Ätznatron in 20 ccm Wasser allmählich unter Umrühren mit 30 g krystallinischem Phenol und dampft zur Staubtrockne ein, indem man von Zeit zu Zeit die zunächst zusammenbackende Masse zerdrückt und erhitzt, bis sie nicht mehr zusammenbackt, dann pulverisiert und unter Umrühren weiter erhitzt; das staubtrockne Pulver erhitzt man in einer tubulierten Retorte auf 110°, leitet dann 1 Stde. Kohlendioxyd ein, steigert hiernach unter fortwährendem Einleiten des CO_2-Stroms und mehrmaligem Umrühren die Temperatur allmählich auf 190°, so daß in jeder Stunde eine Temperaturerhöhung von ca. 20° eintritt und erhitzt schließlich noch 1—2 Stdn. auf 200°; nach dem Erkalten löst man das im Retortenbauch befindliche Pulver in Wasser, fällt die Salicylsäure durch viel konz. Salzsäure, kühlt die Flüssigkeit durch Eiswasser, filtriert die rohe Säure ab, wäscht sie und preßt ab; zur Reinigung leitet man über die auf 170° erhitzte, trockne, rohe Salicylsäure einen Wasserdampfstrom

von 170—180° und krystallisiert die überdestillierte Säure aus heißem Wasser um (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 322).

Physikalische Eigenschaften.

Salicylsäure krystallisiert aus heißem Wasser in feinen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der alkoh. Lösung in Säulen. Monoklin prismatisch (MARIGNAO, *J.* **1855**, 484; SADEBECK, *Ann. d. Physik* [N. F.] **5**, 574; *Z. Kr.* **5**, 639; GROTH, *Z. Kr.* **5**, 640; NEGRI, *G.* **26 I**, 64; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 493). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822; GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 319; WEBSTER, *Chem. N.* **92**, 185).

F: 155—156° (HÜBNER, *A.* **162**, 74), 155° (KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 223), 156° (HOFFMANN, LANGBECK, *Ph. Ch.* **51**, 400), 158° (PIRIA, *A.* **52**, 334), 159° (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 202), 159,05° (REISSERT, *B.* **23**, 2244). Salicylsäure sublimiert unterhalb ihres Schmelzpunktes unzersetzt, oberhalb desselben tritt immer Zersetzung ein, und zwar mit steigender Temperatur in steigendem Maße (ERNERT, D. R. P. 62276; *Frdl.* **3**, 834). Sublimiert im Vakuum des Kathodenlichtes rasch und völlig unzersetzt bei 75—76° (KRAFFT, WEILAND, *B.* **29**, 2241). Ist mit Wasserdampf flüchtig (RAUTERT, *B.* **8**, 537). D: 1,443 (RÜDORFF, *B.* **12**, 251), 1,437 (COLSON, *Bl.* [2] **46**, 3); D_4 (fest): 1,4835 (H. SCHRÖDER, *B.* **12**, 1611).

1 Tl. Salicylsäure löst sich bei 0° in 1087 Tln. Wasser (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 194), in 1050—1100 Tln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] **17**, 232). 100 Tle. Wasser lösen bei 4° 0,1608 Tle., bei 15° 0,2242 Tle., bei 50° 0,8012 Tle., bei 75° 2,572 Tle. (BOURGOIN, *Bl.* [2] **31**, 54). 100 g Wasser lösen bei 10° 0,129 g, bei 20° 0,184 g, bei 50° 0,540 g, bei 70° 1,32 g (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 620). 100 g der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 25° 0,22062 g, bei 35° 0,3197 g (HOFFMANN, LANGBECK, *Ph. Ch.* **51**, 400), bei 25° 0,22 g (SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166), bei 12,5° 0,16 g, bei 66° 1,27 g, bei 82° 2,44 g und bei 100° 8,67 g (ALEXEJEW, *J. pr.* [2] **25**, 520). 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung enthält bei 20,1° 0,0132 Gramm-Moleküle (HOITSEMA, *Ph. Ch.* **27**, 315), bei 25° 0,01639 Gramm-Moleküle (PAUL, *Ph. Ch.* **14**, 111), 0,0164 Gramm-Moleküle (PHILIP, GARNER, *Soc.* **95**, 1468). Gegenseitige Löslichkeit von Salicylsäure und Wasser: AL., *J. pr.* [2] **25**, 520. Beeinflussung der Löslichkeit der Salicylsäure in Wasser durch verschiedene Verbindungen: BOSE, *J.* **1875**, 571; TOUSSAINT, *J.* **1875**, 571; VULPIUS, *J.* **1878**, 758; HOFFMANN, LANGBECK, *Ph. Ch.* **51**, 400. Ausdehnung der wäßr. Lösung: FOLGHERAITER, *Ann. d. Physik*, Beibl. **5**, 345. Wärmetönung beim Lösen der Salicylsäure in Wasser: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] **7**, 146. 100 Tle. absol. Alkohols lösen bei 15° 49,63 Tle., 100 Tle. 90 volumprozentigen Alkohols 42,09 Tle. (BOURGOIN, *Bl.* [2] **29**, 247). 100 g der bei 25° gesättigten absol.-alkoh. Lösung enthalten 32,2 g (SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: SEI., *Am. Soc.* **31**, 1166. Ausdehnung der Lösung in absol. Alkohol: FO., *Ann. d. Physik*, Beibl. **5**, 345; TAMMANN, HIRSCHBERG, *Ph. Ch.* **13**, 545. 100 Tle. Äther lösen bei 15° 50,47 Tle. (BOU., *Bl.* [2] **29**, 246). 100 ccm der gesättigten äther. Lösung enthalten bei 17° 23,4 g Salicylsäure (WA., WO., *Soc.* **73**, 621). 100 ccm der gesättigten Lösung in Aceton enthalten bei 23° 31,3 g (WA., WO.). 100 g Benzol lösen bei 18,2° 0,579 g (WA., WO., *Soc.* **73**, 621). Verteilung der Salicylsäure zwischen Wasser und Benzol: NERNST, *Ph. Ch.* **8**, 121; HENDRIXSON, *Z. a. Ch.* **13**, 78. Salicylsäure löst sich leicht in Chloroform (Unterschied und Trennung der Salicylsäure von m- und p Oxy-benzoesäure) (KOLBE, *J. pr.* [2] **8**, 336; **10**, 102; OST, *J. pr.* [2] **11**, 388). Verteilung der Salicylsäure zwischen Wasser und Chloroform: HEND., *Z. a. Ch.* **13**, 78. Wärmetönung beim Lösen der Salicylsäure in verschiedenen organischen Flüssigkeiten: TIMOFEJEW, *C.* **1905** II, 436. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 659; AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 701; in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 372; in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol, Chloroform und Alkohol: BECKMANN, *Ph. Ch.* **6**, 440, 446, 452; MAMELI, *G.* **33 I**, 493.

Absorptionsspektrum im Ultraviolett: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 92; *C.* **1904** II, 935. Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkal. Lösung: BYK, *B.* **39**, 1244; *Ph. Ch.* **61**, 58.

Molekulare Verbrennungswärme: 735,0 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] **13**, 320), 729,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 129), 727,1 Cal. (ST., LAN., *J. pr.* [2] **50**, 389), 728,2 Cal. (DELÉPINE, RIVALS, *C. r.* **129**, 520).

Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **57**, 433. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 319.

Elektrische Leitfähigkeit der Salicylsäure: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **23**, 79. Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen: SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 497; WHITE, JONES, *Am.* **42**, 532. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt) bei 25°: $1,02 \times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 247), bei 0° $0,8 \times 10^{-3}$, bei 25° $1,06 \times 10^{-3}$, bei 50° $1,13 \times 10^{-3}$ (EULER, *Ph. Ch.* **21**, 265). Grad der Farbveränderung von Methylorange und anderer Indicatoren als Maß der Affinität: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 163; SALM, *Ph. Ch.* **63**, 100). Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker durch

Salicylsäure als Maß der Affinität: KORAL, *J. pr.* [2] **34**, 111; SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 169. Elektrische Leitfähigkeit in alkoh. Lösung: GODLEWSKI, *C.* **1904** II, 1275; EULER, AF UGGLAS, *C.* **1909** II, 1187; *Ph. Ch.* **68**, 499. Elektrische Leitfähigkeit in verflüssigtem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 1421. Änderung der Leitfähigkeit der Salicylsäure bei schrittweiser Neutralisation mit Natronlauge: THIEL, RÖMER, *Ph. Ch.* **63**, 744. Leitfähigkeit des Mononatriumsalicylates in wäßr. Lösung: LEY, ERLER, *Z. E. Ch.* **13**, 797. Elektrolytische Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* **38**, 198. — Trockne Salicylsäure absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. NH_3 (PELLIZZARI, *G.* **14**, 365; HANTZSCH, *B.* **40**, 3800). Geschwindigkeit der Absorption von NH_3: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **48**, 305, 308. Salicylsäure liefert mit Alkalicarbonaten neutral reagierende Salze vom Typus $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Me$ (vgl. CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 93; *A.* **52**, 335); beim Sättigen mit kaustischen Alkalien entstehen alkal. reagierende (sog. basische) Salze $MeO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2Me$ (vgl. PIRIA, *A.* **93**, 262; *J.* **1855**, 485; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 160, 172). Die zweibasischen Salze der alkal. Erden werden durch CO_2 in einbasische Salze übergeführt (PIRIA, *A.* **93**, 263). Salicylsäure verhält sich bei der Titration mit Wasserblau (Poirrierblau), Helianthin und Phenolphthalein als Indicator wie eine einbasische Säure (ENGEL, *A. ch.* [6] **8**, 573; IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 36). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natriumhydroxyd in wäßr. Lösung: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] **7**, 146; MASSOL, *C. r.* **132**, 780. Salicylsäure verhindert die Fällung von Kupferoxyd aus alkal. Lösung; eine mit 2 Mol.-Gew. Ätznatron versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure vermag $^1/_2$ Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (Unterschied von p- und m-Oxy-benzoesäure, welche die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien nicht verhindern) (WEITH, *B.* **9**, 342). Salicylsäure bildet, in äther. Lösung mit Zirkontetrachlorid gekocht, eine weiße krystallinische Verbindung (ROSENHEIM, HERTZMANN, *B.* **40**, 812). Zur Ferrisalzbildung vgl. VON DEN VELDEN, *J. pr.* [2] **15**, 162; I. TRAUBE, *B.* **31**, 1567; WOLFF, *Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel* **3**, 601; **4**, 157; *C.* **1900** I, 1242; **1901** I, 764; *A. ch.* [7] **21**, 422; GEROCK, *P. C. H.* **41**, 453; *C.* **1900** II, 597; HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 8, 20; ROSENTHALER, *Ar.* **242**, 563; KONOWALOW, Ж. **36**, 1065; *C.* **1905** I, 86; HOPFGARTNER, *M.* **29**, 689. Vgl. auch Nachweis der Salicylsäure (S. 57) und Ferrisalze der Salicylsäure (S. 61).

Chemisches Verhalten.

Veränderungen durch physikalische Einflüsse. Salicylsäure sublimiert unterhalb ihres Schmelzpunktes unzersetzt; oberhalb desselben findet immer Zersetzung statt, und zwar wenig oberhalb des Schmelzpunktes in sehr geringem, bei höheren Temperaturen in mit der Temperatur steigendem Maße (ERNERT, D. R. P. 62276; *Frdl.* **3**, 834). Wird Salicylsäure erhitzt, so beginnt sie bei 200° sich in Kohlendioxyd und Phenol zu zersetzen; gleichzeitig destilliert viel unveränderte Säure über (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 217; vgl. GERHARDT, *A. ch.* [3] **7**, 221; *A.* **45**, 25; CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 91; *A.* **52**, 334). Erhitzt man Salicylsäure längere Zeit auf 200—220°, so erhält man neben wenig Phenol und etwas unveränderter Säure reichlich Salol (S. 76) (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 324). Salicylsäure wird fast quantitativ in Salol übergeführt, wenn man sie in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 160° bis 240°, am besten auf 230°, erhitzt und das während der Reaktion entstehende Wasser abdestilliert (ERNERT). Erhitzt man Salicylsäure auf 250°, so erhält man Xanthon (Syst. No. 2467) neben Phenol und unveränderter Säure (KLEPL; vgl. GRAEBE, EICHENGRÜN). Wird Salicylsäure im geschlossenen Gefäß auf 250—260° erhitzt, so zerfällt sie glatt in Phenol und Kohlendioxyd, welche sich beim Abkühlen zu einer additionellen Verbindung (s. Bd. VI, S. 136) vereinigen (KLEPL, *J. pr.* [2] **25**, 464). Einw. der dunkeln elektrischen Entladung auf Salicylsäure in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688.

Oxydation und Reduktion. Bildung eines gelben Beizenfarbstoffs aus Salicylsäure bei der elektrolytischen Oxydation in Schwefelsäure von 50° Bé oder bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in konz. Schwefelsäure: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 85390; *Frdl.* **4**, 361. Salicylsäure wird von Kaliumpersulfat in alkal. Lösung zu einem Produkt oxydiert, das beim Kochen mit Säuren Hydrochinon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1105) liefert (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81297; *Frdl.* **4**, 127). Salicylsäure wird von Chromsäuregemisch leicht oxydiert zu CO_2 und etwas Ameisensäure (KRAUT, *A.* **150**, 9). Kaliumpermanganat oxydiert vollständig zu CO_2 und H_2O (LEUKEN, *Ar.* **220**, 523). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat: BRADSHAW, *Am.* **35**, 329. Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Salicylsäure s. S. 49. Einw. von überschüssigem Brom auf Salicylsäure in sehr verd. wäßr. Lösung s. S. 49, Einw. von überschüssigem Brom auf Salicylsäure in wenig Eisessig s. S. 49, Einw. von Jod in Gegenwart von Alkali auf Salicylsäure, sowie von Jod und Jodsäure s. S. 49. Bei der Reduktion von Salicylsäure mit Natrium in siedendem Amylalkohol entsteht als Hauptprodukt Pimelinsäure (Bd. II, S. 670) (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* **26**, 2913; **27**, 331; EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 259). Salicylsäure wird in neutral gehaltener wäßr. Lösung durch Natriumamalgam selbst bei 100° nicht angegriffen; auch in alkal. Lösung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einw., selbst bei 100° bleibt

der größte Teil der Salicylsäure unverändert; in saurer Lösung erfolgt Harzbildung (VON DEN VELDEN, *J. pr.* [2] **15**, 164). In Gegenwart von Borsäure kann Natriumsalicylat durch Einw. von Natriumamalgam (WEIL, *B.* **41**, 4147; D. R. P. 196239; *C.* **1908** I, 1504) oder durch Elektrolyse unter Benutzung einer Quecksilberkathode (METTLER, *B.* **41**, 4150) zu Salicylaldehyd reduziert werden.

Halogenierung. Salicylsäure gibt beim Behandeln mit Chlor in CS_2 (HÜBNER, BRENKEN, *B.* **6**, 174; HECHT, *Am.* **12**, 503), in Alkohol (SMITH, PEIRCE, *Am.* **1**, 176; HECHT, *Am.* **12**, 504) oder Eisessig (SMITH, *B.* **11**, 1225) 5-Chlor-salicylsäure und 3.5-Dichlor-salicylsäure. 5-Chlor-salicylsäure entsteht fast quantitativ beim Einleiten von Chlor in eine Suspension der Salicylsäure in Nitrobenzol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137118; *C.* **1902** II, 1439). 5-Chlor-salicylsäure und 3.5-Dichlor-salicylsäure bilden sich auch beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Monokaliumsalicylats (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 108; *A.* **52**, 341; HECHT, *Am.* **12**, 505). Leitet man überschüssiges Chlor in eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure und 3 Mol.-Gew. KOH unter Kühlung, so entsteht ausschließlich 3.5-Dichlor-salicylsäure (TARUGI, *G.* **30** II, 487; vgl. jedoch EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 109). Zur Einw. von Kaliumhypochlorit auf Dikaliumsalicylat vgl. LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* **38**, 3300; ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* **44** [1911], 428. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat zum Sieden erhält man Chloranil (Bd. VII, S. 636) (HOFMANN, *A.* **52**, 63). Beim Zutropfen von Brom zu gepulverter Salicylsäure entsteht je nach der Menge des angewandten Broms 5-Brom-salicylsäure und 3.5-Dibrom-salicylsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 99; *A.* **52**, 337). 5-Brom-salicylsäure entsteht auch beim Eintragen von Salicylsäure in eine Lösung von etwas überschüssigem Brom in CS_2 (HÜBNER, HEINZERLING, *Z.* **1871**, 710), sowie beim Erwärmen von Salicylsäure mit 2 At.-Gew. Brom in Eisessig + konz. Schwefelsäure (HEWITT, KENNER, SILK, *Soc.* **85**, 1228). Bei der Einw. von 5 At.-Gew. Brom auf eine verd. Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure in Eisessig werden 3.5-Dibrom-salicylsäure (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* **17**, 2728; vgl. auch EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 111) und 2.4.6-Tribrom-phenol (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1480) gebildet. 3.5-Dibrom-salicylsäure entsteht als Hauptprodukt, neben wenig 5-Brom-salicylsäure, bei Behandlung einer Lösung der Salicylsäure in Eisessig mit 2,5 Mol.-Gew. Brom in Gegenwart von etwas Jod (Ro., *Soc.* **81**, 1481). Kocht man Salicylsäure in wenig Eisessig mit einem Überschuß von Brom kurze Zeit, so erhält man Bromanil (Bd. VII, S. 642) und 2.4.6-Tribrom-phenol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* **278**, 348). Salicylsäure gibt in sehr verd. wäßr. Lösung (1 : 1000) mit überschüssigem Bromwasser bei Zimmertemperatur 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) („Tribromphenolbrom") (Bd. VII, S. 146) (BENEDIKT, *A.* **199**, 129, 135). Zur Einw. von Kaliumhypobromit auf Dikaliumsalicylat vgl. LA.-COHN, SCHU., *B.* **38**, 3294; ULL., KO., *B.* **44** [1911], 428. Salicylsäure gibt beim Kochen ihrer alkoh. Lösung mit der gleichen Gewichtsmenge Jod 3-Jod-salicylsäure, 5-Jod-salicylsäure und 3.5-Dijod-salicylsäure (MILLER, *A.* **220**, 120; vgl. LAUTEMANN, *A.* **120**, 301). Mono- und Dijodsalicylsäure entstehen auch bei der Einw. von 1 bezw. 2 Mol.-Gew. Jod auf die alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure in Gegenwart von Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* **174**, 103) oder beim Erwärmen von trocknem Silbersalicylat mit Jod (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* **15**, 458). Läßt man auf Salicylsäure Jod in Gegenwart von Alkali einwirken, so scheidet sich 3.5.3'.5'-Tetrajod-diphenochinon-(4.4') (Bd. VII, S. 742) aus (LAUTEMANN, *A.* **120**, 300, 310; KEKULÉ, *A.* **131**, 226, 227, 229, 230; KÄMMERER, BENZINGER, *B.* **11**, 559; MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2321; BAYER & Co., D. R. P. 52828; *Frdl.* **2**, 507; BOUGAULT, *C. r.* **146**, 1403); aus der Mutterlauge des Tetrajoddiphenochinons werden durch Ansäuern mit Salzsäure jodierte Salicylsäuren und 2.4.6-Trijod-phenol abgeschieden (LAU.; KE.). Zur Einw. von Kaliumhypojodit auf Dikaliumsalicylat vgl.: LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* **28**, 3298; ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* **44** [1911], 428. Natriumsalicylat verbraucht beim Behandeln mit Jod-Jodkalium-Lösung in Gegenwart von Borax auf 1 Mol. etwa 5 Atome Jod (ORLOW, Ж. **38**, 1205; *C.* **1907** I, 1194). Bei der Einw. von Jod und Jodsäure auf Salicylsäure in Wasser entstehen jodierte Salicylsäuren und jodierte Phenole (KEKULÉ, *A.* **131**, 231; LIECHTI, *A. Spl.* **7**, 133; DEMOLE, *B.* **7**, 1437; vgl. MILLER, *A.* **220**, 120).

Einwirkung von Halogeniden und Oxyden des Schwefels. Über die Einw. von S_2Cl_2, SCl_2, SClBr, SBr_2 und SI_2 auf Salicylsäure vgl. BAUM, D. R. P. 46413, 71425; *Frdl.* **2**, 140; **3**, 841; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 51710, 64347; *Frdl.* **2**, 141; **3**, 840. Salicylsäure bleibt beim Kochen mit Disulfitlösung unverändert (BUCHERER, *C.* **1902** II, 990). Salicylsäure liefert bei der Einw. von SO_3-Dämpfen (MENDIUS, *A.* **103**, 45) oder bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (REMSEN, *A.* **179**, 107; HIRSCH, *B.* **33**, 3238) 2-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1588). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit konz. Schwefelsäure auf höhere Temperatur erfolgt Entwicklung von CO_2 (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). Beim Eintragen von Kaliumpyrosulfat in eine erwärmte Lösung von Salicylsäure in Kalilauge wird das Dikaliumsalz der 2-Carboxy-phenylschwefelsäure $KO \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2K$ (S. 69) erhalten (BAUMANN, *B.* **11**, 1914). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit der äquimolekularen Menge Chlorsulfonsäure auf 160° entsteht 2-Oxy-benzoesäure-

sulfonsäure-(5), mit überschüssiger Chlorsulfonsäure auf 180° 2-Oxy-benzoesäure-disulfonsäure (Syst. No. 1588) (PISANELLO, *G.* **18**, 346, 351). Einw. von Thionylchlorid auf Salicylsäure: H. MEYER, *M.* **22**, 430. Salicylsäure wird durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid nicht verändert (PERATONER, *G.* **28** I, 233).

Einwirkung von salpetriger Säure und von Salpetersäure. Zur Einw. von salpetriger Säure vgl. BAYER & Co., D. R. P. 48491; *Frdl.* **2**, 221. Salicylsäure läßt sich mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure nitrieren; hierbei entsteht je nach den Versuchsbedingungen fast ausschließlich 3-Nitro-salicylsäure oder 5-Nitro-salicylsäure (DENINGER, *J. pr.* [2] **42**, 550). Beim Behandeln von Salicylsäure in Eisessig mit konz. Salpetersäure in der Kälte entstehen 3-Nitro-salicylsäure, 5-Nitro-salicylsäure, 3.5-Dinitro-salicylsäure, Dinitrophenol und Pikrinsäure (HÜBNER, *A.* **195**, 6; vgl. GERHARDT, *A. ch.* [3] **7**, 225; *A.* **45**, 26; MARCHAND, *J. pr.* [1] **26**, 397; WERTHER, *J. pr.* [1] **76**, 453; *J.* **1859**, 310). 3- und 5-Nitro-salicylsäure erhält man durch Nitrieren der Salicylsäure mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 10°; die Ausbeute an Nitrosalicylsäuren ist fast quantitativ (HIRSCH, *B.* **33**, 3239). Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure geht Salicylsäure in Pikrinsäure über (MAR., *J. pr.* [1] **26**, 397).

Einwirkung von Halogeniden und Oxyden des Phosphors und des Antimons. Beim Erwärmen von Salicylsäure mit PCl_3 auf 70—90° entsteht Metaphosphorigsäure-[2-chlorformyl-phenyl]-ester $OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (S. 86) (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **239**, 301). Bei der Einw. von PCl_5 wird Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid $Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$ gebildet (COUPER, *C. r.* **46**, 1108; *A.* **109**, 371; AN., *A.* **228**, 314; AN., MOORE, *A.* **239**, 314; AN., EM., *A.* **253**, 107); bei langsamem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich letztgenannte Verbindung unter Bildung von Metaphosphorsäure-[2-chlorformyl-phenyl]-ester $O_2P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$, o-Chlorbenzoylchlorid, o-Chlor-benzotrichlorid und $POCl_3$ (AN., MOORE, *A.* **239**, 330; vgl. hierzu CHIOZZA, *C. r.* **34**, 850; *A.* **83**, 318; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 183; KEKULÉ, *A.* **117**, 148; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* **132**, 311; HÜBNER, UPMANN, *Z.* **1870**, 293; SCHREIB, *B.* **13**, 465; HÜ., WILKENS, RACK, *A.* **222**, 192). Erwärmt man Salicylsäure gelinde mit PBr_5 und behandelt das Produkt mit Wasser, so erhält man 5-Brom-salicylsäure neben einem in Sodalösung unlöslichen Produkt (HENRY, *B.* **2**, 275). Salicylsäure liefert beim Erwärmen mit der gleichen Menge $POCl_3$ in Toluol „Tetrasalicylid" (S. 62) und Polysalicylid (S. 62) (AN., *B.* **25**, 3506; *A.* **273**, 73; Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 68960; *Frdl.* **3**, 822). Beim Eintragen von $POCl_3$ in eine Lösung von Salicylsäure in Pyridin unter Eiskühlung entsteht in geringer Menge ein bei 200—201° schmelzendes Disalicylid (Syst. No. 2767) (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3646). Durch Einw. von $POCl_3$ auf trocknes Mononatriumsalicylat und Destillation des Produktes bei 250—270° entsteht das Lacton der 2'-Oxy-diphenylcarbonsäure-(2) $\begin{matrix}C_6H_4\cdot CO\\ |\quad\;\; |\\ C_6H_4\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 2467) (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 294; GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 308, 317). Durch Einw. von $POCl_3$ auf Dinatriumsalicylat und Destillation des Produktes werden Xanthon und Phenol gebildet (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 274, 307; vgl. KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 196). Über die Einw. von $POCl_3$ auf Salicylsäure bezw. salicylsaures Natrium s. auch GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 323; *A.* **87**, 159; KRAUT, *A.* **150**, 18; SCHIFF, *A.* **163**, 219; vgl. dazu ANSCHÜTZ, *A.* **273**, 75, 86. Bei der Destillation von Mono- oder Dinatriumsalicylat mit P_2O_5 entsteht Xanthon (R., *J. pr.* [2] **28**, 278). Über ein aus Salicylsäure und P_2O_5 bei ca. 90° entstehendes Produkt (Salicylmetaphosphorsäure) vgl. S. 52. — Salicylsäure gibt beim Erhitzen mit $SbCl_5$ 5-Chlor-salicylsäure und 3.5-Dichlor-salicylsäure (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **13**, 429; vgl. BEILSTEIN, *B.* **8**, 816; *A.* **179**, 285 Anm.). Über die aus Salicylsäure und $SbCl_5$ in Chloroform erhältlichen Verbindungen vgl. S. 61.

Einwirkung wasserentziehender Mittel. (Vgl. auch den vorangehenden Abschnitt.) Leitet man unter Eiskühlung in eine Lösung von 12 g Salicylsäure in 100 g Pyridin 8,4 g Phosgen unter Umschütteln ein und läßt die Reaktionsmasse einige Tage stehen, so erhält man ein bei 200—201° schmelzendes Disalicylid (Syst. No. 2767) neben einem als Hauptprodukt entstehenden Gemisch von amorphen Anhydriden der Salicylsäure (EINHORN, PFEIFFER, *B.* **34**, 2951). Läßt man auf Salicylsäure in Benzol oder Toluol ein saures Kondensationsmittel wie Phosgen, PCl_3, $SOCl_2$ unter Vermeidung eines Überschusses in Gegenwart einer Base, wie Dimethylanilin oder Pyridin unter gemäßigten, je nach Art der Kondensationsmittel und des Ausgangsmaterials verschiedenen Bedingungen, die genau eingehalten werden müssen, einwirken, so erhält man Salicoylsalicylsäure (Diplosal, S. 84); statt Salicylsäure in Gegenwart einer organischen Base kann auch ein Alkalisalz der Salicylsäure verwandt werden (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 211403; *Frdl.* **9**, 925; *C.* **1909** II, 319; vgl. auch BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 214044; *Frdl.* **9**, 927; *C.* **1909** II, 1285).

Einwirkung von Wasser, verdünnten Säuren und von Alkalien und Schwermetalloxyden. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 220—230°, leichter beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder verd. Schwefel-

säure auf 140—150° erfolgt Spaltung in Phenol und CO_2 (GRAEBE, *A.* **139**, 143). Mononatriumsalicylat geht beim Erhitzen in Dinatriumsalicylat über, gleichzeitig entweichen Phenol und CO_2 (eine Umwandlung von salicylsaurem in p-oxy-benzoesaures Natrium erfolgt selbst bei 300° nicht) (OST, *J. pr.* [2] **11**, 393). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure mit 4 Mol.-Gew. Ätznatron auf 300° zerfällt die Salicylsäure fast völlig in CO_2 und Phenol, während mit 8 Mol.-Gew. NaOH die Säure größtenteils unverändert bleibt (OST, *J. pr.* [2] 11, 398). Bei Anwendung von 8—10 Tln. Ätznatron auf 1 Tl. Säure erfolgt der Zerfall in CO_2 und Phenol selbst bei 340—355° nur langsam (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1257). Mono- oder Dikaliumsalicylat zerfällt bei 210—220° glatt in das Dikaliumsalz der p-Oxy-benzoesäure, Phenol und CO_2 bezw. K_2CO_3 (OST, *J. pr.* [2] **11**, 392, 394). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit 1—2 Mol.-Gew. Ätzkali bis zum Eintritt einer Reaktion erfolgt Bildung von p-Oxy-benzoesäure, Phenol und CO_2 (OST, *J. pr.* [2] **11**, 391, 394, 398). Erhitzt man mit 3 oder mehr Mol.-Gew. Ätzkali auf 250°, so bleibt die Salicylsäure unverändert; mit 4 Mol.-Gew. KOH tritt zwar bei 300° eine partielle Zersetzung der Salicylsäure in CO_2 und Phenol ein, aber mit 6 Mol. KOH bleibt die Säure selbst bei 300° unverändert (OST, *J. pr.* [2] **11**, 396, 397). Monolithiumsalicylat geht beim Erhitzen im CO_2-Strom auf 300° unter Abgabe von Phenol in Dilithiumsalicylat über, ohne p-Oxy-benzoesäure zu bilden (VON DEN VELDEN, *J. pr.* [2] **15**, 153). Monorubidiumsalicylat liefert beim Erhitzen im CO_2-Strom auf 250° Phenol und p-Oxy-benzoesäure (V. D. VE., *J. pr.* [2] **15**, 154). Das Monothalliumsalz verhält sich bei Temperaturen unterhalb 300° dem Lithiumsalz analog; oberhalb 300° (im CO_2- oder Wasserstoffstrom) wandelt es sich zum Teil in p-oxy-benzoesaures Salz um und erzeugt daneben 4-Oxy-isophthalsäure (V. D. VE., *J. pr.* [2] **15**, 156). Die Salze der Erden und der Schwermetalle spalten sich in hoher Temperatur (200—400°) zum Teil in CO_2 und Phenol (eine Umlagerung der Salicylsäure in p-Oxy-benzoesäure findet bei ihnen nicht statt) (V. D. VE., *J. pr.* [2] 15, 160). Bei der Destillation von Calciumsalicylat $Ca(C_7H_5O_3)_2$ wird im Destillate, außer Phenol, eine kleine Menge Diphenylenoxyd $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2370) erhalten (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* **3**, 133). Zur Einw. von ammoniakalischer Silberoxydlösung auf Salicylsäure vgl.: BRUNNER, *Ch. Z.* **28**, 1124; BRUNNER, MELLET, *J. pr.* [2] **77**, 30. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Wasser und Quecksilberoxyd (LAJOUX, GRANDVAL, *C. r.* **117**, 45; DIMROTH, *B.* **35**, 2872) oder Quecksilberacetat (BURONI, *G.* **32** II, 307) im Wasserbade erhält man Hydroxymercurisalicylsäure-anhydrid $(C_7H_4O_3Hg)_x$ (Syst. No. 2354).

Beispiele für die Einwirkung von halogenierten Kohlenwasserstoffen, Oxy-Verbindungen sowie deren Derivaten. Beim Kochen einer stark natronalkalischen Lösung von Salicylsäure mit Chloroform entstehen 6-Oxy-3-formyl-benzoesäure (Syst. No. 1402) und 2-Oxy-3-formyl-benzoesäure (Syst. No. 1402) (TIEMANN, REIMER, *B.* **9**, 1271; **10**, 1563). Durch Digerieren von Salicylsäure in alkal., schwach alkoh. Lösung mit CCl_4 im geschlossenen Rohr bei 120—130° erhält man vorwiegend 4-Oxy-isophthalsäure und in geringerer Menge 2-Oxy-isophthalsäure (Syst. No. 1140) (HASSE, *B.* **10**, 2194). Salicylsäure läßt sich durch Einw. von Methyljodid und Kaliumhydroxyd unter Bedingungen, unter welchen m- und p-Oxy-benzoesäure die entsprechenden Methoxybenzoesäureester liefern, nur in Salicylsäuremethylester überführen (HERZIG, *B.* **27**, 2120; HÜBNER, *M.* **15**, 723). Beim Erhitzen des Dikaliumsalicylats mit Methyljodid (in geringem Überschusse) im geschlossenen Rohr auf 100° erhält man den Methyläthersalicylsäuremethylester (FÖLSING, *B.* **17**, 484). Dieser Ester entsteht auch durch Behandeln von Salicylsäure mit überschüssigem Methyljodid in Benzollösung, bei Gegenwart von Ag_2O (LANDER, *Soc.* **77**, 745). Einw. von Diazomethan auf Salicylsäure s. S. 55. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 160° (GÖTTIG, *B.* **9**, 1474) oder von Dikaliumsalicylat mit Äthyljodid am Rückflußkühler (GÖ., *B.* **9**, 1475) oder rascher im geschlossenen Rohr auf 100° (FÖ., *B.* 17, 484) entsteht Äthyläthersalicylsäureäthylester. Monokaliumsalicylat liefert beim Erhitzen mit Brombenzol in Alkohol in Gegenwart von etwas Kupferpulver im geschlossenen Rohr auf 180—200° Phenyläthersalicylsäure (ULLMANN, SPONAGEL, *A.* **350**, 107). Beim Erhitzen von wasserfreiem salicylsaurem Kalium mit Benzylchlorid auf 130—140° erhält man Salicylsäurebenzylester (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 119463; *C.* **1901** I, 922). Salicylsäure liefert beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (SCHREINER, *A.* **197**, 17) oder bei der Destillation mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 332; *A.* **48**, 63) Salicylsäuremethylester. Geschwindigkeit der Esterbildung mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, *B.* **42**, 319), mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl: V. MEYER, *B.* **28**, 189; PETERSEN, *Ph. Ch.* **16**, 404; KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 238. Beim Kochen von Salicylsäure in natronalkalischer Lösung mit methylschwefelsaurem Natrium entsteht Methyläthersalicylsäure (GRAEBE, *A.* **340**, 210). Methyläthersalicylsäure erhält man auch durch Schütteln der natronalkalischen Lösung von Salicylsäure mit $1^1/_4$ Mol.-Gew. Dimethylsulfat und Kochen des Produktes mit überschüssiger Natronlauge (GR., *A.* **340**, 210). Erwärmt man Salicylsäure mit mehr als 2 Mol.-

Gew. Dimethylsulfat und Natronlauge auf 90°, so wird Methyläthersalicylsäuremethylester gebildet (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2718). Durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure und Methylalkohol in konz. Schwefelsäure mittels salpetriger Säure wird Aurintricarbonsäure (Syst. No. 1500) gebildet (GEIGY & Co., D. R. P. 49970; *Frdl.* **2**, 50; CARO, *B.* **25**, 939). Beim Sättigen der äthylalkoholischen Lösung von Salicylsäure mit Chlorwasserstoff entsteht Salicylsäureäthylester (GÖTTIG, *B.* **9**, 1473). Salicylsäureäthylester entsteht auch bei der Destillation von Salicylsäure mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 360; *A.* **52**, 332) oder beim Durchfließenlassen einer alkoh. Salicylsäurelösung durch β-Naphthalinsulfonsäure bei 140—150° (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 19). Esterbildung mit Äthylalkohol in Gegenwart wasserentziehender Salze: BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3348. Geschwindigkeit der Esterbildung mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 3224; KAILAN, *M.* **28**, 117. Durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Natriumsalicylat bei 140—150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 173776; *C.* **1906** II, 934) oder von Äthylenglykol auf Salicylsäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (BAYER, D. R. P. 164128; *C.* **1905** II, 1476) entsteht Salicylsäure-[β-oxy-äthyl]-ester (S. 81). Bei der Einwirkung von asymm. oder symm. Glycerin-dichlorhydrin oder von α-Epichlorhydrin (Syst. No. 2362) auf Salicylsäure in Gegenwart von überschüssigem Alkali erhält man ein Kondensationsprodukt, das aus wäßr. Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 167° (unkorr.) krystallisiert (LANGE, SORGER, D. R. P. 184382; *C.* **1907** II, 368). Beim Erhitzen mit Glycerin auf 300° zersetzt sich Salicylsäure unter CO_2-Entwicklung (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 818). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit überschüssigem Glycerin in Gegenwart geringer Mengen Mineralsäure im Wasserbade wird Glycerinmonosalicylat (S. 82) gebildet (TÄUBER, *B.* **34**, 1769; D. R. P. 126311; *C.* **1901** II, 1186); man kann die Mineralsäure durch saure Salze oder Ester von Mineralsäuren oder durch organische Sulfonsäuren ersetzen (TÄU., D. R. P. 127139; *C.* **1902** I, 83). Beim Leiten von Chlorwasserstoff durch ein auf 100° erhitztes Gemisch von Salicylsäure und Glycerin erhält man den Ester $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_3H_5Cl_2$ (S. 76, Zeile 3 v. o.) (GÖTTIG, *B.* **24**, 508; FRITSCH, *B.* **24**, 776; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 981; TÄU., *B.* **34**, 1769; vgl. GÖ., *B.* **10**, 1817).

Durch Erwärmen von Salicylsäure mit Phosphorpentoxyd auf ca. 90° entsteht sog. „Salicylmetaphosphorsäure", welche, mit Alkoholen oder Phenolen auf 140—150° erwärmt, die Ester der Salicylsäure liefert; so z. B. wird mit 1 Mol.-Gew. Phenol Salicylsäurephenylester gebildet (SCHULTZE, D. R. P. 75830, 85565; *Frdl.* **4**, 153, 154); erhitzt man „Salicylmetaphosphorsäure" mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf 200° und dann auf 170—180°, so entsteht ein Farbstoff „Phenolsalicylein" (S. 63) (SCHU., D. R. P. 86319; *Frdl.* **4**, 198). Beim allmählichen Zusatz von P_2O_5 zu einer mit 1 Mol.-Gew. Phenol vermischten Lösung der Salicylsäure in Chloroform erhält man Salicylsäurephenylester (BAKUNIN, *G.* **30** II, 358). Salicylsäurephenylester entsteht auch durch Versetzen eines geschmolzenen Gemisches von Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. Phenol mit $POCl_3$ und Erhitzen auf 120—130° (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 472). Glatter verläuft die Reaktion, wenn man statt Salicylsäure und Phenol deren Natriumverbindungen anwendet (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38973; *Frdl.* **1**, 238; *B.* **20** Ref., 352); man kann statt $POCl_3$ auch PCl_5, PCl_3, SO_2Cl_2 oder saure Alkalisulfate benutzen (NE., Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 38973, 43713; *Frdl.* **1**, 238; **2**, 134; *B.* **20** Ref., 352; **21** Ref., 554). Bei der Einw. von $POCl_3$ auf das geschmolzene Gemisch von 2 Mol.-Gew. Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. Phenol wird Salicoylsalicylsäurephenylester $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ (S. 85) gebildet (NE., Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 135). Bei der Destillation eines Gemenges von Mononatriumsalicylat und Triphenylphosphat entstehen Xanthon, 2-Phenyl-benzoesäure, Diphenyläther und die Verbindung $(C_6H_4O)_x$ (S. 63) (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 275, 305). Bei der Einw. von $COCl_2$ auf ein Gemisch äquimolekularer Mengen Mononatriumsalicylat und Natriumphenolat erhält man Salicylsäurephenylester (ECKENROTH, *Ar.* **224**, 929; *B.* **20** Ref., 140; Chem. Fabr. vorm. HOFMANN & SCHOETENSACK, D. R. P. 39184; *Frdl.* **1**, 240). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Phenol und $SnCl_4$ auf 120–125° entsteht 2.4'-Dioxy-benzophenon $(HO\cdot C_6H_4)_2CO$ (Bd. VIII, S. 315) (MICHAEL, *Am.* **5**, 83; *J.* **1883**, 1118). Zur Frage der gleichzeitigen Bildung von 4.4'-Dioxy-benzophenon bei dieser Reaktion vgl. MI., *Am.* **5**, 86; GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 319; STAEDEL, *A.* **283**, 179; BAEYER, *A.* **354**, 177). Aus Salicylsäure und α- bezw. β-Naphthol oder deren Natriumsalzen erhält man bei Behandlung mit $POCl_3$, PCl_3, PCl_5 usw. Salicylsäure-α- bezw. β-naphthylester (NE., Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 38793, 43713; *Frdl.* **1**, 238; **2**, 135; *B.* **20** Ref., 351; **21** Ref., 555). Bei der Destillation von Salicylsäure mit α-Naphthol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid wird Benzo-naphtho-pyron (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2470) gebildet; analog verläuft die Reaktion mit β-Naphthol (v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1644). Bei der Destillation von Salicylsäure mit Brenzcatechin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bilden sich (neben Brenzcatechindiacetat und Xanthon) 4-Oxy-xanthon (Syst. No. 2514) (v. KO., KUTISHAUSER, *B.* **25**, 1649) und das

CO
O

Dixanthon $C_6H_4<{O \atop OC}>C_6H_2<{O \atop CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2772) (DREHER, v. KO., *B.* **26**, 75). Beim Erhitzen von 8 Tln. Salicylsäure mit 15 Tln. Resorcin auf 200° entstehen geringe Mengen 2.6.2'-Trioxy-benzophenon[1]) (Bd. VIII, S. 422) (MICHAEL, *Am.* **5**, 89; *J.* **1883**, 1120). Beim Erhitzen gleicher Teile Salicylsäure und Resorcin mit $ZnCl_2$ entsteht 1-Oxy-xanthon (Syst. No. 2514) (MICH., *Am.* **5**, 91; *J.* **1883**, 1121). Bildung eines roten Farbstoffs beim Erhitzen von Salicylsäure mit Resorcin in Gegenwart von $ZnCl_2$ oder Schwefelsäure: ZULKOWSKY, *M.* **5**, 226. Bei der Destillation von Salicylsäure mit Resorcin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid werden 1-Oxy-xanthon und geringe Mengen des 3-Oxy-xanthons (Syst. No. 2514) und des Dixanthons $C_6H_4<{CO \atop O}>C_6H_2<{O \atop CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2772) gebildet (v. KO., NESSLER, *B.* **24**, 1895, 3981; v. KO., SEIDMANN, *B.* **25**, 1655). Beim Erwärmen gleichmolekularer Mengen Salicylsäure und Resorcin mit $POCl_3$ in Toluol erhält man als Hauptprodukt Resorcinmonosalicylat neben etwas Resorcindisalicylat (NE., Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 135; BAUMEISTER, *B.* **26**, 79); erhitzt man 2 Mol.-Gew. Salicylsäure mit 1 Mol.-Gew. Resorcin und $POCl_3$ auf 120°, so wird Resorcindisalicylat gebildet (NE., Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 38973, 43713; *Frdl.* **1**, 238; **2**, 135; BAUMEISTER, *B.* **26**, 79). Durch Erwärmen von Salicylsäure mit P_2O_5 auf 90° und Erhitzen der entstandenen „Salicylmetaphosphorsäure" mit 2 Mol.-Gew. Resorcin entsteht „Resorcinsalicylein" (S. 63) (SCHULTZE, D. R. P. 86319; *Frdl.* **4**, 198). Durch Behandeln der Schmelze von 2 Mol.-Gew. Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. Hydrochinon mit $POCl_3$ bei 120° gewinnt man Hydrochinondisalicylat (BAUMEISTER, *B.* **26**, 81). Bei der Destillation von äquimolekularen Mengen Salicylsäure und Hydrochinon in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhält man (neben Hydrochinondiacetat) Xanthon und 2-Oxy-xanthon (v. KOSTANECKI, KUTISHAUSER, *B.* **25**, 1648). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Pyrogallol auf 1 Mol.-Gew. Salicylsäure in Gegenwart von $POCl_3$, PCl_3, PCl_5 usw. entsteht Pyrogallolmonosalicylat (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEY., D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 136). Durch Erhitzen der „Salicylmetaphosphorsäure" mit 2 Mol. Pyrogallol erhält man „Pyrogallolsalicylein" (S. 63) (SCHU., D. R. P. 86319; *Frdl.* **4**, 198). Beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Salicylsäure und Pyrogallol mit $ZnCl_2$ wird 2.3.4.2'-Tetraoxybenzophenon (Bd. VIII, S. 495) gebildet (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**,

I. $C_6H_4<{OC \atop O}>C_6H(OH)<{CO \atop O}>C_6H_4$ II. $C_6H_4<{O \atop OC}>C_6H(OH)<{CO \atop O}>C_6H_4$

482; GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 307). Bei der Destillation von Salicylsäure mit Pyrogallol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entstehen keine Oxyxanthone (v. KOSTANECKI, SEIDMANN, *B.* **25**, 1654). Bei der Destillation von Salicylsäure mit Phloroglucin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entstehen 1.3-Dioxy-xanthon (Syst. No. 2535) und die Verbindungen der Formeln I und II (Syst. No. 2836) (v. KO., NESSLER, *B.* **24**, 1896, 3981; v. KO., SEI., *B.* **25**, 1656).

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen, Oxy-oxo-Verbindungen sowie deren Derivaten. Salicylsäure gibt beim Behandeln ihrer Suspension in höchst konz. Salzsäure mit dem Produkt der Einw. von konz. Salzsäure auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol, Bd. I, S. 580) 6-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure (Syst. No. 1072) (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795; EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 894). Beim Erhitzen von 2 Tln. Salicylsäure mit 1—1,5 Tln. 30—40%iger wäßriger Formaldehydlösung in Gegenwart von Salzsäure im Wasserbade entsteht 4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 1167) (GEIGY & Co., D. R. P. 49970; *Frdl.* **2**, 50; MADSEN, *Ar.* **245**, 44). Trägt man 2 Tle. Salicylsäure in eine Lösung von 1 Tl. $NaNO_2$ in 10 Tln. konz. Schwefelsäure ein und läßt 0,5 Tle. einer 30%igen Formaldehydlösung zufließen, so wird Aurintricarbonsäure (Syst. No. 1500) gebildet (GEI. & Co., D. R. P. 49970; *Frdl.* **2**, 50). Durch Behandlung von Salicylsäure in wäßr. Lösung mit Formaldehyd in Gegenwart von Hydroxylaminobenzolsulfonsäure und Zersetzung des Produktes mit Salzsäure erhält man 6-Oxy-3-formylbenzoesäure (Syst. No. 1402) (GEI. & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Bei der Einw. von Monochlordimethyläther (Bd. I, S. 580) auf Natriumsalicylat in Benzol bei 40° wird Salicylsäure-methoxymethylester (S. 83) gebildet (BAYER & Co., D. R. P. 137585; *C.* **1903** I, 112); analog entsteht aus Kaliumsalicylat und α-Chlor-diäthyläther (Bd. I, S. 606)

[1]) KAUFFMANN, PANNWITZ (*B.* **45**, 774 Anm.) weisen in einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Mitteilung nach, daß in der von MICHAEL (*Am.* **5**, 89; *J.* **1883**, 1120) aus Salicylsäure und Resorcin dargestellten Verbindung $C_{13}H_{10}O_4$ nicht das 2.6.2'-Trioxy-benzophenon, sondern das Resorcinmonosalicylat (S. 82) vorliegt.

unter Kühlung Salicylsäure-[α-äthoxy-äthyl]-ester (S. 83) (Ba. & Co., D. R. P. 146849; C. 1903 II, 1353). Bei langem Erhitzen von Salicylsäure mit Chloral im geschlossenen Rohr auf 130—150° erhält man in geringer Menge das Chloralid der Salicylsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O—CH\cdot CCl_3}{CO\cdot O}$ (Syst. No. 2742) (Wallach, A. 193, 41). Beim Kochen von Mononatriumsalicylat mit Chloraceton (Bd. I, S. 653) in Alkohol entsteht Acetolsalicylat (S. 83) (Fritsch, D. R. P. 70054; Frdl. 3, 839). Erhitzt man Salicylsäure mit Benzaldehyd, der bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, im geschlossenen Rohr auf 160°, so erhält man geringe Mengen 4.4'-Dioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 1171) (Madsen, Ar. 245, 45). Beim Versetzen des auf 125° erhitzten Gemisches von 2 Mol.-Gew. Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. o-Nitro-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. verd. Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 2H_2O$ wird 2''-Nitro-4.4'-dioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') gebildet (de Varda, G. 21 II, 348). In ähnlicher Weise erhält man in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure mit m-Nitro-benzaldehyd 3''-Nitro-4.4'-dioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3'), mit p-Nitro-benzaldehyd 4''-Nitro-4.4'-dioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') (de Va., G. 21 II, 346, 349). Die Kondensation von 2 Mol.-Gew. Salicylsäure mit 1 Mol.-Gew. p-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von viel überschüssiger Schwefelsäure führt zu 4''-Nitro-4.4'-dioxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(3.3') (Syst. No. 1190) (Höchster Farbw., D. R. P. 75803; Frdl. 4, 197). Salicylsäure kondensiert sich in Gegenwart von Schwefelsäure mit substituierten Benzaldehyden, die in o-Stellung Cl oder SO_3H enthalten, z. B. mit 2-Chlor-benzaldehyd, Benzaldehyd-sulfonsäure-(2), 6-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(3) zu Leukoverbindungen von blauen chromierbaren Farbstoffen der Triphenylmethanreihe (Gei. & Co., D. R. P. 189938, 198909; C. 1907 II, 2009; 1908 II, 214). Überführung der aus Salicylsäure und substituierten Benzaldehyden erhältlichen Farbstoffe in Farblacke: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 203438; C. 1908 II, 1793. Schüttelt man eine Lösung von Salicylsäure in überschüssiger Natronlauge mit einer äther. Lösung von 2.6-Dibrom-chinon-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 640), so erhält man das Natriumsalz einer indophenolartigen Verbindung $C_{13}H_7O_4NBr_2$ (S. 63), deren Leukoverbindung 3'.5'-Dibrom-4.4'-dioxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1911) ist (Möhlau, Uhlmann, A. 289, 102). Salicylsäure liefert bei der Destillation mit p-Oxy-benzophenon in Gegenwart von Essigsäureanhydrid 2-Benzoyl-xanthon (Syst. No. 2487) (Heller, v. Kostanecki, B. 41, 1327). Bei 10-tägigem Stehen von Dikaliumsalicylat mit Acetochlorhydrose (Bd. II, S. 161) in absol. Alkohol wird die Verbindung $C_{26}H_{30}O_{15}$ (S. 63) gebildet (Michael, Am. 5, 173).

Beispiele für die Einwirkung von Carbonsäuren, Oxy-carbonsäuren sowie deren Derivaten. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit einem Gemisch von Ameisensäure und Schwefelsäure oder von Kaliumferrocyanid und Schwefelsäure wird Phthalsäure gebildet (Guyard, Bl. [2] 29, 248). Salicylsäure gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° Acetylsalicylsäure (Aspirin, S. 67) (Bayer & Co., Ch. Z. 24, 376; vgl. Patentanmeldung F. 10563, Kl. 12; Frdl. 5, 752). Bei der Bildung von Acetylsalicylsäure aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid lassen sich als Kondensationsmittel zweckmäßig konz. Schwefelsäure, Natriumacetat, $ZnCl_2$ usw. verwenden (vgl. Kippenberger, Ch. Z. 25, 1046); auch Camphersulfonsäure kann bei dieser Reaktion als Kondensationsmittel dienen (Reychler, C. 1908 I, 1042). In sehr guter Ausbeute wird Acetylsalicylsäure aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid in siedendem Benzol erhalten (Kaufmann, B. 42, 3482). Erhitzt man Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und destilliert das Reaktionsprodukt, so erhält man Xanthon (Syst. No. 2467) (W. H. Perkin, B. 16, 339; Soc. 43, 35; vgl. R. Meyer, Hoffmeyer, B. 25, 2120 Anm. 2) und eine Verbindung $C_{14}H_8O_3$[1]) (S. 63), die bei sehr schnellem Destillieren des Gemisches von Salicylsäure und Essigsäureanhydrid reichlicher entsteht als bei langsamem (A. G. Perkin, Soc. 43, 187). Beim Erwärmen von Salicylsäure mit Acetylchlorid im Wasserbade oder bei der Einw. von Acetylchlorid auf salicylsaures Natrium entsteht Acetylsalicylsäure (Kraut, A. 150, 10; vgl. Gerhardt, A. 87, 162; v. Gilm, A. 112, 181). Erhitzt man Salicylsäure mit Acetylchlorid auf 240° und destilliert das mit Wasser ausgekochte Reaktionsprodukt, so werden Phenol und Xanthon erhalten (Goldschmiedt, M. 4, 123; vgl. Kraut, A. 150, 12, 15). Trägt man $FeCl_3$ in ein Gemisch von Salicylsäure und Acetylchlorid ein und erhitzt auf 110—115°, so erhält man 5-Acetyl-salicylsäure $CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1403) (Białobrzeski, Nencki, B. 30, 1776; vgl. v. Krannichfeldt, B. 47 [1914], 157). Beim Erhitzen von Natriumsalicylat mit Chloressigsäureäthylester auf 180° entsteht Salicoylglykolsäure-äthylester (S. 84) (Senff, A. 208, 273; Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 196261; C. 1908 I, 1349). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Dinatriumsalicylat (Hoffmann-La Roche, D. R. P. 169247; C. 1906 I, 1307), oder Dikaliumsalicylat (Lassar-Cohn, Löwenstein, B. 41, 3361) in Benzin unter Kühlung wird (neben Benzoesäure und deren Phenylester) Benzoylsalicylsäure (S. 68) gebildet

---

[1]) Vgl. die Fußnote auf S. 63.

(vgl. GERHARDT, *A.* **87**, 161). Dinatriumsalicylat gibt mit 2-Chlor-benzoylchlorid Xanthon (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 278). Salicylsäure liefert mit Phenylessigsäurechlorid in Nitrobenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ 4-Oxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1417) (GLASSNER, *M.* **28**, 282). — Durch Leiten von CO_2 über Dinatriumsalicylat bei 370—380° erhält man 4-Oxy-isophthalsäure (Syst. No. 1140) und 2-Oxy-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5) (Syst. No. 1183) (OST, *J. pr.* [2] **14**, 98). Salicylsäure gibt mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäure-äthylester in Pyridin als Hauptprodukt Carbäthoxy-salicylsäure (S. 69) neben etwas [Äthylkohlensäure]-[carbäthoxy-salicylsäure]-anhydrid $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 84); letzteres entsteht ausschließlich bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (KNOLL, D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347). Carbomethoxy- bezw. Carbäthoxy-salicylsäure erhält man auch beim Schütteln von Salicylsäure mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol unter Kühlung (F. HOFMANN; vgl. E. FISCHER, *B.* **42**, 216, 218). Einw. von $COCl_2$ auf Salicylsäure s. S. 50. Salicylsäure liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 220° kleine Mengen Carbonylsalicylamid $C_6H_4\langle{}^{O—CO}_{CO\cdot NH}$ (Syst. No. 4298), neben Cyanursäure (EINHORN, SCHMIDLIN, *B.* **35**, 3656). Salicylsäure führt Cyanamid in absol.-alkoh. siedender Lösung in Harnstoff über; gleichzeitig bildet sich Salicylsäureäthylester (PRÄTORIUS-SEIDLER, *J. pr.* [2] **21**, 138; vgl. STIEGLITZ, MC KEE, *B.* **33**, 1519). Durch Einw. von Salicylsäuremethylester auf Natriumsalicylat in Gegenwart von $POCl_3$ in Benzol entsteht Salicoylsalicylsäuremethylester (S. 85) (NENOKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 135). Salicylsäure kondensiert sich mit Gallussäure in Gegenwart von $POCl_3$ beim Erhitzen auf 130° zu der Verbindung $C_{14}H_{10}O_7$ (s. bei Gallussäure, Syst. No. 1136) (DOEBNER, D. R. P. 94281; *C.* **1898** I, 229). Beim Eintragen eines Gemisches von 1 Tl. Salicylsäure und 2 Tln. 4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') in eine Lösung von $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure wird Aurintricarbonsäure (Syst. No. 1500) erhalten (CARO, *B.* **25**, 941).

Einwirkung von Sulfinsäuren und Sulfonsäuren sowie deren Derivaten. Salicylsäure gibt mit Benzolsulfinsäure bei 120° 2-Oxy-5(?)-phenylmercapto-benzoesäure (Syst. No. 1105) und Benzolsulfonsäure (HINSBERG, *B.* **36**, 111). Zur Einw. von p-Toluolsulfonsäurechlorid auf Natriumsalicylat in Benzol vgl. Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 123052; *C.* **1901** II, 518[1]).

Einwirkung von Aminen und deren Derivaten. Salicylsaures Methylamin zerfällt beim Erhitzen in Phenol, CO_2 und Methylamin; Tetrathylammoniumsalicylat spaltet sich beim Destillieren in Salicylsäureäthylester und Triäthylamin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 437, 441). Salicylsäure gibt mit Allylsenföl bei 140° unter Entwicklung von COS N-Allyl-salicylamid $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ (S. 89) (DIELS, BECCARD, *B.* **39**, 4127). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Anilin beginnt bei 220° die Abspaltung von CO_2; bei 240° erfolgt rasche Zersetzung (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 73). Salicylsaures Anilin zerfällt in der Hitze in CO_2, Phenol und Anilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 441). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Anilin in Gegenwart von PCl_3 entsteht Salicylsäureanilid $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1647) (WANSTRAT, *B.* **6**, 336; KU., *J. pr.* [2] **16**, 442). Triäthylphenylammoniumsalicylat zerfällt glatt in Salicylsäureäthylester und Diäthylanilin (KU., *J. pr.* [2] **16**, 440). Salicylsäure liefert mit Diphenylamin in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 170—175° 9-[2-Oxy-phenyl]-acridin (Syst. No. 3121) (LANNAUER, *Bl.* [3] **31**, 1085).

Einwirkung von Diazoverbindungen. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Salicylsäure in Äther wird wesentlich Salicylsäuremethylester gebildet (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 1558). Salicylsäure gibt in alkal. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz 5-Benzolazo-salicylsäure (Syst. No. 2143) (LIMPRICHT, *A.* **263**, 224; STEBBINS, *B.* **13**, 716). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkal. Lösung von Salicylsäure entstehen 5-Benzolazo-salicylsäure, 3.5-Bis-benzolazo-salicylsäure (Syst. No. 2143) und 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (Syst. No. 2112) (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3450). Salicylsäure vereinigt sich in alkal. Lösung mit 1 Mol.-Gew. diazotiertem o-Chlor-anilin zu 5-[2-Chlor-benzolazo]-salicylsäure (HEWITT, STEVENSON, *Soc.* **69**, 1258); analog reagiert sie mit diazotiertem m-Chlor-anilin (HEWITT, *B.* **28**, 803), p-Chlor-anilin (HEWITT, STEV., *Soc.* **69**, 1263), o-Nitro-anilin (ELBS, KEIPER, *J. pr.* [2] **67**, 583; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 48357; *Frdl.* **2**, 325), m-Nitro-anilin (GEBEK, *A.* **251**, 188; vgl. NIETZKI, D. R. P. 44170; *Frdl.* **2**, 323) und p-Nitro-anilin (MELDOLA, *Soc.* **47**, 666; vgl. NIE., D. R. P. 44170; *Frdl.* **2**, 323; GR., GUI., *C.* **1908** II, 310). Mit 2 Mol.-Gew. diazotiertem o-Toluidin in alkal. Lösung entstehen 5-o-Toluolazo-salicylsäure (Syst. No. 2143),

---

[1]) Die Annahme, daß diese Reaktion zu Salicylsäurechlorid führt, hat sich nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch Arbeiten von KOPETSCHNI, KARCZAG (*B.* **47**, 236) und WOLFFENSTEIN (*Frdl.* **12**, 667) als unzutreffend erwiesen.

3.5-Bis-[o-toluolazo]-salicylsäure (Syst. No. 2143), das bei 116° schmelzende Bis-[o-toluolazo]-phenol (Syst. No. 2112) und 2.4.6-Tris-[o-toluolazo]-phenol (Syst. No. 2112), sowie 3-[o-Toluolazo]-indazol (Syst. No. 3568) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 399).

Biochemisches Verhalten.

Salicylsäure hat einen süßlichen, den Schlund reizenden Geschmack (PIRIA, *A.* **30**, 165). Salicylsäure wirkt lokal auf Eiweiß koagulierend, protoplasmatötend, auf Schleimhäute ätzend; die resorptive Wirkung beruht auch auf Protoplasmaschädigung und äußert sich in Erschlaffung der Blutgefäße, Delirien. Temperaturkollaps und Schädigung des Nierenepithels (vgl. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 136, 1243). Salicylsäure ist ein Antipyreticum und Cholagogum; sie wirkt als Spezificum bei akutem Rheumatismus (vgl. SÉE, *C. r.* **85**, 91; FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 255, 553). Tägliche Dosis unter 0,1 g scheint die normalen Funktionen des menschlichen Körpers nicht zu beeinflussen (CHRISTIAN, *C.* **1909** I, 102; vgl. auch KOLBE, *J. pr.* [2] **11**, 21; LEHMANN, *C.* **1887**, 91; EHRMANN, *C.* **1908** I, 1202). Zur Einw. von Salicylsäure bezw. Natriumsalicylat auf den menschlichen Organismus vgl. CONE, *C.* **1903** II, 900; WILEY, *Ch. Z.* **31**, 301; *C.* **1907** I, 1059; KUNKEL; vgl. LEHMANN, *Ch. Z.* **32**, 951; ROCKWOOD, *C.* **1909** II, 1359. Zur Einw. von Natriumsalicylat auf Hunde, Frösche usw. vgl. BOCHEFONTAINE, CHABBERT, *C. r.* **85**, 575. Beeinflussung der Stickstoffausscheidung im Harn von Hunden durch Verabreichung von Natriumsalicylat: VIRCHOW, *H.* **6**, 78. Giftwirkung der Salicylsäure und ihres Natriumsalzes auf Pflanzen: KNOP, *J. pr.* [2] **11**, 351; HECKEL, *C. r.* **87**, 613; TRUE, HUNKEL, *Bot. Zentralblatt* **76** [1898], 394. Die freie Salicylsäure wirkt stark antiseptisch; sie hemmt die Gärung und Fäulnis (KOLBE, *J. pr.* [2] **10**, 107). Zusatz von 0,1—0,23% Salicylsäure bewirkt dauernde Hemmung des Hefewachstums in zuckerhaltigen Flüssigkeiten (WEHMER, *Ch. Z.* **21**, 73; ROSENBLATT, ROZENBAND, *C. r.* **149**, 310). Zusatz von 0,1% Salicylsäure schädigt nur wenig die Gärwirkung des Hefepreßsaftes in Rohrzuckerlösung, Zusatz von 0,27% setzt die Gärwirkung um 34,7% herab (DUCHÁČEK, *Bio. Z.* **18**, 224). Zur gärungs- und fäulnishemmenden Wirkung der Salicylsäure vgl ferner: MÜLLER, *J. pr.* [2] **10**, 444; NEUBAUER, *J. pr.* [2] **11**, 1, 354; **12**, 331; KOLBE, *J. pr.* [2] **11**, 9; **12**, 161; **13**, 106; ZÜRN, *J. pr.* [2] **11**, 218; SCHAER, *J. pr.* [2] **12**, 123; E. v. MEYER, KOLBE, *J. pr.* [2] **12**, 133, 178; **21**, 385; ENDEMANN, *J. pr.* [2] **12**, 260; HEMPEL, *B.* **8**, 1657; **9**, 994; SCHULTZ, *J. pr.* [2] **21**, 382; ROBINET, PELLET, *C. r.* **94**, 1324; HEINZELMANN, *J.* **1883**, 1737; BARRAL, *C.* **1884**, 448; GRIFFITHS, *Chem. N.* **53**, 28; *B.* **19** Ref., 215; LÜHRIG, SARTORI, *C.* **1909** I, 35; CHRISTIAN, *C.* **1909** I, 101. Über Beeinflussung der gärungshemmenden Fähigkeit des Natriumsalicylats durch Zusatz verschiedener Stoffe vgl. FICKER, *C.* **1909** I, 1033. Einw. von Salicylsäure auf die Verdauungsenzyme: PRICE, *C.* **1905** I, 1660. Die Autolyse von Muskeln und Leber wird durch Salicylsäure innerhalb bestimmter Konzentrationen gesteigert, bei höheren Konzentrationen gehemmt (YOSHIMOTO, *H.* **58**, 354; LAQUER, *Zentralblatt f. Physiol.* **22**, 718). Salicylsäure wird in verd. Lösung (0,0866 g in 1 Liter Wasser) von Schimmelpilzen zersetzt, besonders rasch in Gegenwart von etwas $FeCl_3$ (LOTT, *C.* **1903** I, 1026). — Salicylsäure, vom Menschen innerlich eingenommen, geht in den Harn zum Teil unverändert und zum Teil als Salicylursäure $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 92) über (BERTAGNINI, *A.* **97**, 249; vgl. auch MOSSO, *A. Pth.* **26**, 275; BONDZYŃSKI, *C.* **1896** II, 1039). Verhalten des Natriumsalicylats im Organismus des Hundes: BALDONI, *A. Pth.* **1908** Supplementband, S. 54; *C.* **1909** II, 846; vgl. dagegen ANGELICO, *C.* **1922** III, 526. Zum biochemischen Verhalten der Salicylsäure vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1243.

Verwendung.

Salicylsäure findet infolge ihrer gärungs- und fäulnishemmenden Eigenschaften (s. o.) Verwendung zum Konservieren von Nahrungsmitteln (vgl. KOLLER, AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. V [Stuttgart 1900], S. 419 ff.).

In der Medizin findet freie Salicylsäure nur noch wenig Verwendung; äußerlich wird sie als Desinficiens gebraucht, innerlich wird sie wegen unerwünschter Nebenwirkungen nur selten gegeben (als Antirheumaticum) und durch ihr Natriumsalz ersetzt (vgl. ANSELMINO, GILG, Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe, Bd. I [Berlin 1911], S. 137; vgl. auch KOLBE, *J. pr.* [2] **10**, 111; **11**, 18, 19; WAGNER, *J. pr.* [2] **11**, 58).

Salicylsäure ist Ausgangsmaterial für die Fabrikation zahlreicher Heilmittel, so von Aspirin, Salol, Salipyrin, Salophen, Diuretin, Wismutsalicylat. Ausführlicheres s. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl. [Berlin 1921]. Ferner dient Salicylsäure zur Fabrikation von Riechstoffen wie Salicylsäuremethylester (Gaultheriaöl) und Salicylsäureamylester (Orchidée, Trèfle).

Salicylsäure findet ferner Verwendung in der Farbstoffindustrie. Sie bildet eine Komponente verschiedener Azofarbstoffe, z. B. von Alizaringelb (*Schultz, Tab.* No. 48), Chromecht-

gelb (*Schultz, Tab.* No. 96), Chromgelb (Beizengelb O, Walkgelb) (*Schultz, Tab.* No. 177), Diamantgelb (*Schultz, Tab.* No. 204), Baumwollgelb (*Schultz, Tab.* No. 296), Benzoorange (*Schultz, Tab.* No. 340), Chrysamin (*Schultz, Tab.* No. 342), Diaminechtrot (*Schultz, Tab.* No. 343), Diamingelb (*Schultz, Tab.* No. 404), Columbiagrün (*Schultz, Tab.* No. 478), ferner einiger Triphenylmethanfarbstoffe, z. B. von Chromviolett (*Schultz, Tab.* No. 549, **557**).

Analytisches.

Nachweis. Salicylsäure gibt mit Ferrisalzen wie $FeCl_3$ in wäßr. Lösung eine charakteristische Violettfärbung, die selbst bei sehr verd. Lösungen noch wahrnehmbar ist (GERHARDT, *A. ch.* [3] **7**, 220; *A.* **45**, 24; DOLLFUS, *J. pr.* [1] **60**, 256; ROBINET, *C. r.* **84**, 1321); Unterschied von p- und m-Oxy-benzoesäure (PAGLIANI, *G.* **9**, 23 Anm. 5). Diese Färbung beruht auf Ferrisalzbildung (S. 61). Zur Empfindlichkeit der Farbreaktion mit $FeCl_3$ vgl. DOLLFUS, *J. pr.* [1] **60**, 256; ALMÉN, *Ar.* **210**, 56; *J.* **1877**, 1082; **1878**, 1079; SPICA, *G.* **25** I, 208; FERREIRA DA SILVA, *Bl.* [3] **25**, 728. Gegenwart freier Säuren, z. B. von Salzsäure, Essigsäure (PAGLIANI, *G.* **9**, 25; *B.* **12**, 385), Citronensäure, Weinsäure (LANGKOPF, *P. C. H.* **41**, 336, 411; *C.* **1900** II, 147, 596; GEROCK, *P. C. H.* **41**, 453; *C.* **1900** II, 597), Benzolsulfinsäure (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 318) beeinträchtigt bezw. verhindert die Reaktion. Auch durch Alkalien, neutrale Phosphate, neutrale Oxalate (FREHSE, *Ch. Z.* **10** Repert., 261), durch Tartrate, Citrate (LA., *P. C. H.* **41**, 336; *C.* **1900** II, 148) wird die Reaktion geschwächt bezw. verhindert. Die Violettfärbung der Salicylsäure mit Eisenchlorid ändert ihre Intensität mit der Natur des Lösungsmittels; in Wasser, Alkohol, Pyridin tritt sie stark auf, schwächer in Aceton, sehr schwach in Äther, gar nicht in Benzol und Chloroform (I. TRAUBE, *B.* **31**, 1567). Zur Anwendung der Salicylsäure-Eisen-Reaktion in der Acidimetrie vgl. WOLFF, *A. ch.* [7] **21**, 419; *C.* **1900** II, 1089; **1901** I, 764; COURTONNE, *C.* **1900** II, 820; POZZI-ESCOT, *C.* **1900** II, 1089; GEROCK, *C.* **1900** II, 1294. — Eine wäßr. Lösung von Salicylsäure oder Natriumsalicylat gibt mit etwas Kupfersulfatlösung eine smaragdgrüne Färbung; auf Zusatz von stärkeren Säuren wie Essigsäure oder Schwefelsäure oder von Ammoniak verschwindet die grüne Farbe (SCHULZ, *Ar.* **215**, 246; *Fr.* **19**, 85). Fügt man zu einer Lösung von Salicylsäure einen Tropfen $CuSO_4$-Lösung, welche bis zur Farblosigkeit verdünnt ist, und dampft zur Trockne, so färbt sich der Rückstand grün (VITALI, *C.* **1906** II, 1782). Versetzt man die zu untersuchende heiße Lösung mit 10%iger Lösung von Quecksilbernitrat in verd. Salpetersäure, so erfolgt bei Anwesenheit von Salicylsäure intensive Rotfärbung (empfindliche Probe) (INCE, *C.* **1889** I, 231; *J.* **1889**, 2565; vgl. ALMÉN, *J.* **1878**, 1079; LINTNER, *Z. Ang.* **13**, 710). Nach JORISSEN (vgl. KLETT, *P. C. H.* **41**, 452; *C.* **1900** II, 545) versetzt man 10 ccm der zu untersuchenden Lösung mit 4 Tropfen einer 10%igen Kalium- oder Natriumnitratlösung, 4 Tropfen Essigsäure und 1 Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung und erhitzt zum Sieden; bei Gegenwart von Salicylsäure entsteht eine blutrote Färbung. — Wasserstoffsuperoxyd färbt die Lösung von Salicylsäure in Soda (WURSTER, *B.* **20**, 2938; HEYL, *B.* **31**, 3035) oder Ammoniumcarbonat (RIDENOUR, *C.* **1899** II, 848) intensiv rot. Salicylsäure gibt in siedender wäßr. Lösung mit Natriumhypobromit eine hellchromgrüne Färbung; diese geht durch überschüssiges Natriumhypobromit in Bernsteingelb über; nachfolgender Zusatz von Ammoniak bewirkt wieder Grünfärbung (DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1420). — Zum Nachweis von Salicylsäure, insbesondere neben Phenol erhitzt man die Substanz mit 1 ccm Methylalkohol nnd $^1/_2$ ccm konz. Schwefelsäure zum Kochen, läßt einige Minuten stehen und erhitzt nochmals; bei Anwesenheit von Salicylsäure macht sich der Geruch nach Salicylsäuremethylester bemerkbar (CURTMAN, *Ar.* **223**, 711; *Fr.* **26**, 641). Nachweis von Salicylsäure durch Auftreten des Geruches von Salicylsäureäthylester beim Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kalium: CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** I, 467; *G.* **36** I, 108. — Nachweis von Salicylsäure durch Überführung in Pikrinsäure mit heißer konz. Salpetersäure: SPICA, *G.* **25** I, 214; vgl. MONTANARI, *G.* **34** I, 290. — Nachweis von Salicylsäure durch Überführung in eine Azoverbindung mittels diazotierten p-Nitro-anilins: RIEGLER, *P. C. H.* **41**, 564. — Kritik verschiedener Methoden zum Nachweis von Salicylsäure: v. GENERSICH, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **16**, 218; *C.* **1908** II, 1127.

Nachweis von Salicylsäure neben Saccharin: RIEGLER, *P. C. H.* **41**, 564; *C.* **1900** II, 880; **1901** I, 66; BONAMARTINI, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **14**, 312; *C.* **1906** II, 559. Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure: LANGKOPF, *P. C. H.* **41**, 336, 464; KLETT, *P. C. H.* **41**, 452; *C.* **1900** II, 545. Nachweis von Salicylsäure in Fruchtsäften vgl.: HEFELMANN, *C.* **1897** II, 229; PELLET, *C.* **1901** II, 1217; SCHMITZ-DUMONT, *C.* **1903** I, 604. Nachweis in Wein: YVON, *Fr.* **18**, 617; PORTELE, *Fr.* **19**, 45; **20**, 462; WEIGERT, *Fr.* **19**, 45; MALENFANT, *P. C. H.* **24**, 405; *Fr.* **24**, 284; Beschluß der vom Kaiserl. Gesundheitsamte einberufenen Kommission zur Beratung einheitlicher Wein-Untersuchungsmethoden, *Fr.* **23**, 394; RÖSE, *C.* **1886**, 413; TAFFE, *Bl.* [2] **46**, 808; [3] **27**, 701; *C.* **1902** I, 544; INCE, *J.* **1887**, 2488; **1889**, 2565; WEIGERT, *C.* **1888**, 1511; RIPPER, *Z. Ang.* **1**, 348; MEDICUS,

P. C. H. **31**, 322; SPICA, *G.* **25** I, 207; **33** II, 482; FREYER, *Ch. Z.* **20**, 820; ABRAHAM, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **1**, 857; FERREIRA DA SILVA, *Bl.* [3] **23**, 795; **25**, 726; *C.* **1901** I, 424; **1901** II, 446; PELLET, *C.* **1901** II, 662; VITALI, *C.* **1909** II, 1782; SAPORETTI, *C.* **1909** I, 948; ROBIN, *C.* **1909** I, 1510. Nachweis im Bier: RÖSE, *Fr.* **25**, 591; SNIDERS, *C.* **1888**, 1186; HORN, *C.* **1888**, 1425; RIPPER, *Z. Ang.* **1**, 348; PINETTE, *Ch. Z.* **14**, 1570; FREYER, *Ch. Z.* **20**, 820; ABRAHAM, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **1**, 857; ROBIN, *C.* **1909** I, 1510. Nachweis in Milch: GIRARD, *Fr.* **22**, 277; BREUSTEDT, *Ar.* **237**, 170; SÜSS, *P. C. H.* **41**, 437; *C.* **1900** II, 545; SAPORETTI, *C.* **1909** I, 948; ROBIN, *C.* **1909** I, 1510. Nachweis in Tomatenkonserven: GUAMIERI, *C.* **1909** II, 460; VITALI, *C.* **1909** II, 1783; SAPORETTI, *C.* **1909** I, 949. Nachweis in Fett: REINSCH, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **7**, 414. Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Milchsäure in Wein, Bier, Milch und Butter: GORNI, *C.* **1905** II, 519. Zum Nachweis von Salicylsäure in Nahrungs- und Genußmitteln vgl. ferner MC ELROY, *Am. Soc.* **16**, 198; v. GENERSICH, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **16**, 221; *C.* **1908** II, 1127; BEYTHIEN, Handbuch der Nahrungsmittel-Untersuchung, Bd. I [Leipzig 1914], S. 104, 209, 320, 454, 483, 522, 648, 698. Nachweis von Salicylsäure in tierischen Geweben und organischen Flüssigkeiten neben Milchsäure: VINCI, *C.* **1906** I, 1801. Nachweis im Harn: ROBINET, *C. r.* **84**, 1321; PAOLIANI, *G.* **9**, 26; BLAS, *J. pr.* [2] **19**, 43; *Fr.* **19**, 105; BORNTRÄGER, *Fr.* **20**, 87; SIEBOLD, BRADBURY, *J.* **1881**, 1228.

Prüfung auf Reinheit. Ein bohnengroßes Stück Salicylsäure, mit 5 ccm konz. Schwefelsäure zerriehen, muß eine farblose (nicht gelbe) Lösung gehen (HAGER, *Fr.* **19**, 259). Zum Nachweis von Phenol in der Salicylsäure versetzt man 0,25 g mit 5 ccm Wasser, schüttelt die Lösung mit 2 Tropfen einer alkoh. 2%igen Furfurollösung und gibt vorsichtig 2—3 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, so daß letztere am Gefäßboden bleibt; bei Anwesenheit von Phenol bildet sich an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten ein gelber Ring und über diesem allmählich eine tiefblaue Färbung (CARLETTI, *C.* **1907** II, 427). Nachweis verschiedener Verunreinigungen der Salicylsäure: B. FISCHER, *C.* **1889** II, 198. Zur Prüfung von Salicylsäure auf Reinheit vgl. ferner Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 27; LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. 989.

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g bei 50—60° getrockneter Salicylsäure in 90%igem Alkohol zu 100 ccm und titriert 10 ccm der Lösung unter Phenolphthalein-Zusatz mit $n/_{10}$-Kalilauge bis zur Rosafärbung (LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. III [Berlin 1911], S. 989). Als Indicator bei der Titrierung von Salicylsäure eignet sich Kongorot (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 619). Zur volumetrischen Bestimmung von Salicylsäure und Salicylaten vgl. BARTHE, *Bl.* [3] **11**, 517. — Zur colorimetrischen Bestimmung der Salicylsäure mit $FeCl_3$ vgl.: RÉMONT, *C. r.* **95**, 787; *Fr.* **23**, 253; FAJANS, *Ch. Z.* **17**, 69; *Fr.* **33**, 89; DONY-HÉNAULT, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1092. Zur colorimetrischen Bestimmung mit Eisenalaun vgl.: HARVEY, *C.* **1903** II, 397; HARRY, MUMMERY, *C.* **1905** I, 1485. — Man behandelt die Salicylsäure mit überschüssigem Bromwasser, führt das entstandene 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Tribromphenolbrom) mit KI in 2.4.6-Tribrom-phenol über und wägt letzteres (ELION, *R.* **7**, 214, 217). Man behandelt die Salicylsäure mit einem Überschuß einer Bromlösung bekannten Gehaltes und titriert das nach Zusatz von KI ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung (FREYER, *Ch. Z.* **20**, 820; vgl. FRESENIUS, GRÜNHUT, *Fr.* **38**, 298; SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1169). Bestimmung der Salicylsäure durch Überführung in Dibromsalicylsäure mit angesäuerter Kaliumbromidlösung und Natriumhypochloritlösung von bekanntem Gehalt: TELLE, *C.* **1901** I, 423. Bestimmung der Salicylsäure durch Überführung in Dibromsalicylsäure mit Brom in konz. Salzsäure und Rücktitrieren des unveränderten Broms mit $SnCl_2$: SEI., *Am. Soc.* **31**, 1174. Man löst Salicylsäure in mindestens 4 Mol.-Gew. NaOH enthaltender Natronlauge, versetzt die auf 60—65° erwärmte Lösung mit $n/_{10}$-Jodlösung bis zur Dunkelbraunfärbung, schüttelt die wieder auf 60—65° erwärmte Flüssigkeit 5 Minuten, säuert nach dem Abkühlen mit verd. Schwefelsäure an, filtriert und titriert im Filtrat das freie Jod mit $n/_{10}$-Thiosulfatlösung: MESSINGER, VORTMANN, *B.* **23**, 2755; ME., *J. pr.* [2] **61**, 237; vgl. BOUGAULT, *C. r.* **149**, 1403; FRES., GR., *Fr.* **38**, 295; SEI., *Am. Soc.* **31**, 1171. Zur jodometrischen Bestimmung s. a. GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1824. Quantitative Bestimmung von Salicylsäure neben Phenolen, Menthol usw.: BEYTHIEN, ATENSTÄDT, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **14**, 393; *C.* **1907** II, 1554. Quantitative Bestimmung der Salicylsäure neben Benzoesäure: Man löst ein Gemisch von Benzoesäure und Salicylsäure in wenig heißem Wasser, läßt erkalten, versetzt mit überschüssigem Bromwasser und filtriert die ausgeschiedene Dibromsalicylsäure ab; das Filtrat davon macht man mit Soda alkalisch, engt ein, säuert mit HCl an und schüttelt die Benzoesäure mit $CHCl_3$ aus (SCHAAP, *Chem. N.* **69**, 42; *Fr.* **32**, 107). Bestimmung der Salicylsäure bei Gegenwart von Pflanzensäuren: SCHMITZ-DUMONT, *C.* **1903** I, 603. Bestimmung von Salicylsäure in Nahrungsmitteln vgl.: RÉMONT, *C.* **1881**, 773; *C. r.* **95**, 787; *Bl.* [2] **38**, 547;

Fr. **23**, 253; PELLET, GROBERT, *C. r.* **93**, 278; ELION, *R.* **7**, 211; FREYER, *Ch. Z.* **20**, 820; RIPPER, *Z. Ang.* **1**, 349; SPAETH, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **4**, 924; *C.* **1901** II, 1239; HARRY, MUMMERY, *C.* **1905** I, 1484; DUBOIS, *Am. Soc.* **28**, 1616; **29**, 293; v. GENERSICH, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **16**, 220; REVIS, PAYNE, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrgs.- u. Genußmittel* **16**, 254. Bestimmung in Nahrungsmitteln neben Salicylsäuremethylester: GIBBS, *Am. Soc.* **30**, 1465. Zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure in Nahrungsmitteln vgl. auch BEYTHIEN, Handbuch der Nahrungsmittel-Untersuchung, Bd. I [Leipzig 1914], S. 105ff. Bestimmung von Salicylsäure in tierischen Organen: DONY-HÉNAULT, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1092. Bestimmung von Salicylsäure im Harn: BONDZYŃSKI, HUMNICKI, *C.* **1909** I, 1103.

Additionelle Verbindung der Salicylsäure.

Verbindung von Salicylsäure mit d-Campher $C_7H_6O_3 + 2C_{10}H_{16}O$. Mikroskopische Nadeln. F: 60° (LÉGER, *Bl.* [3] **4**, 727).

Salze der Salicylsäure (Salicylate).

a) Salicylate anorganischer Basen.

Geordnet auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33).

$NH_4C_7H_5O_3$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure mit wäßr. Ammoniak (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 97; *A.* **52**, 336; SSABANEJEW, Ж. **31**, 380; *C.* **1899** II, 32). Schuppen aus konz. Lösung, Nadeln aus verdünnter. 100 g der bei 25° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 50,8 g Salz (SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: SEI., *Am. Soc.* **31**, 1166. — $NH_4C_7H_5O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Monoklin-prismatische Krystalle (MARIGNAC, *J.* **1855**, 484; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 494). — Hydrazinsalz $H_2N\cdot NH_2 + C_7H_6O_3$. Krystalle (SSA., Ж. **31**, 381). F: 106° (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **78**, 161). Erhitzt man das Salz auf die Temperatur des siedenden Nitrobenzols, so entsteht 3-Oxo-dihydroindazol $C_6H_4<\substack{CO\\NH}>NH$ (Syst. No. 3567) (F., E.). — $LiC_7H_5O_3 + \frac{1}{2}(?)H_2O$. 100 g der bei 25° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 56 g des Salzes (SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: SEI., *Am. Soc.* **31**, 1166. Lithiumsalicylat ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 57). — $NaC_7H_5O_3 + C_7H_6O_3$. Krystalle (HOFFMANN, *Ar.* **212**, 227; *J.* **1878**, 759; HOITSEMA, *Ph. Ch.* **27**, 314). — $NaC_7H_5O_3$ (Mononatriumsalicylat, Natriumsalicylat, Natrium salicylicum). *Darst.* Man rührt 16,5 Tle. Salicylsäure und 10 Tle. Natriumdicarbonat mit Wasser zu einem dicken Brei an und dampft nach Aufhören der CO_2-Entwicklung im Wasserbade zur Trockne (HOFF., *Ar.* **212**, 444). Schüppchen (aus Alkohol). Dissoziationsspannung bei 180°: TIJMSTRA BZ., *B.* **38**, 1379. 1 Liter der gesättigten wäßr. Lösung enthält bei 20,1° 4,15 Grammoleküle des Salzes (HOI., *Ph. Ch.* **27**, 315). 1,55 Tle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Tl. Salz (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **144**, 757). 5 ccm Wasser lösen 4,1 g des Salzes (DONY-HÉNAULT, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1093). 10 ccm Wasser lösen bei 15° 6,45 g (OE. DE CO., *C.* **1907** II, 977. 100 g der bei 25° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 53,6 g Salz (SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166). 1 Tl. Salz löst sich bei 16° in 11,4 Tln. Methylalkohol (OE. DE CO., *C. r.* **144**, 757). Natriumsalicylat löst sich bei 16,5° in 20,9 Tln. 95%igem Äthylalkohol (OE. DE CO., *C. r.* **144**, 757). 5 ccm 95%iger Äthylalkohol lösen 1,65 g (DONY-HÉNAULT, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1093). Löslichkeit in Äthylalkohol verschiedener Stärke: SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166. Verhalten der Lösung von Natriumsalicylat gegen Chloroform: SIMMER, *Ar.* **244**, 679. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: LEY, ERLER. *Z. El. Ch.* **13**, 797. Beginnt bei 260—261° CO_2 zu entwickeln (OE. DE CO., *C. r.* **144**, 757). Therapeutische Verwendung des Natriumsalicylats s. S. 56. Prüfung des offizinellen Natriumsalicylats s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 359. Wertbestimmung: ALCOCK, *C.* **1907** I, 763. — $NaC_7H_5O_3 + 6H_2O$. Säulen, die an der Luft rasch verwittern. Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 80° im Krystallwasser (ROMIJN, *C.* **1896** I, 1062). — Doppelsalz von Natriumsalicylat mit milchsaurem Natrium: TÖLLNER, D. R. P. 84378; *Frdl.* **4**, 1188. — $KC_7H_5O_3 + C_7H_6O_3$. Prismen. Mäßig löslich in Alkohol (FARMER, *Soc.* **83**, 1441). — $KC_7H_5O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 93; *A.* **52**, 335). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Grünlichblaue (PIRIA, *J.* **1855**, 486), hellblaue (LEY, ERLER, *Z. a. Ch.* **56**, 418) Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in freie Salicylsäure und das unlösliche gelblichgrüne Salz $CuC_7H_4O_3 + H_2O$ (P.). — $Cu(NH_4)_2(C_7H_4O_3)_2 + 2H_2O$. Blaugrüne Nadeln. In Wasser mit grüner Farbe löslich (LEY, ER., *Z. a. Ch.* **56**, 419). — $CuNa_2(C_7H_4O_3)_2 + 4H_2O$. Olivgrüne Blättchen (LEY, ER., *Z. a. Ch.* **56**, 419). — $CuK_2(C_7H_4O_3)_2 + 4H_2O$ (vgl. LEY, ER., *Z. a. Ch.* **56**, 404). Smaragdgrüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Kalilauge (ohne Ausscheidung von Kupferoxyd), unlöslich in Alkohol (P., *J.* **1855**, 487). — $HO\cdot CuC_7H_5O_3 + 2NH_3 +$

$2H_2O$. Tiefdunkelblaue prismatische Nadeln und Tafeln. Schwer löslich in Wasser (LEY, ER., *Z. a. Ch.* **56**, 419). — $AgC_7H_5O_3$. Nadeln (aus Wasser) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 99; *A.* **52**, 337). Monoklin prismatisch (MARIGNAC, *J.* **1855**, 484; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 494).

$Mg(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln (MILONE, *G.* **15**, 223). Löslichkeit in Wasser bei 15° 20,4%, bei 100° 79,68% (TARUGI, CHECCHI, *G.* **31** II, 444). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten 0,2 g wasserfreies Salz (BARTHE, *Bl.* [3] **11**, 519). — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von heißer wäßriger Salicylsäurelösung mit $CaCO_3$ (CAHOURS, *A.* **52**, 336; MI., *G.* **15**, 221). Oktaeder. Sehr löslich in Wasser (C.; MI.). — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle. Löslichkeit in Wasser bei 15° 2,29%, bei 100° 35,75% (TA., CH., *G.* **31** II, 444). — $CaC_7H_4O_3 + H_2O$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von Salicylsäure mit überschüssiger Kalkmilch oder besser beim Erhitzen des Monocalciumsalzes mit einer Lösung von Ätzkalk in Zuckerwasser (P., *J.* **1855**, 485). Sandiges Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. Reagiert alkalisch. Wird durch CO_2 unter Bildung des Monocalciumsalzes zersetzt. — $Sr(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle (MI., *G.* **15**, 222). Löslichkeit in Wasser bei 15° 3,04%, bei 100° 20,44% (TA., CH., *G.* **31** II, 444). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten 1,83 g wasserfreies Salz (B., *Bl.* [3] 11, 519). 100 g der bei 25° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 5,04 g des wasserhaltigen Salzes (SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166). Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: SEI., *Am. Soc.* **31**, 1166. Fluorescenz unter Einw. von Radiumstrahlen: JENSEN, *C.* **1907** II, 403. — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (CA., *A. ch.* [3] **13**, 94; *A.* **52**, 336). Wenig löslich in kaltem Wasser (MI., *G.* **15**, 219). Verliert bei 150° $^1/_2$ H_2O und den Rest bei 218° (MI.). Löslichkeit in Wasser bei 15° 26,85%, bei 100° 54,08% (TA., CH., *G.* **31** II, 444). 10 ccm Wasser lösen innerhalb 1 Stde. bei 18° 0,28 g, 10 ccm Alkohol bei 16,5° 0,133 g, 10 ccm Methylalkohol bei 18° 0,18 g (OE. DE CO., *C. r.* **144**, 757). Beginnt bei 250—251° CO_2 zu entwickeln (OE. DE CO.). Fluorescenz unter Einw. von Radiumstrahlen: J., *C.* **1907** II, 403. — $BaC_7H_4O_3 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser (P., *J.* **1855**, 485). — $BaCu(C_7H_4O_3)_2 + 4H_2O$ (vgl. LEY, ER., *Z. a. Ch.* **56**, 404). Grüne Krystalle (P., *J.* **1855**, 487). — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei (MI., *G.* **15**, 225). — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° $2H_2O$, den Rest bei 150°; löslich in 20 Tln. Wasser bei 20° (VIGIER, *J.* **1878**, 759). — $Cd(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Verliert bereits bei 75—80° Salicylsäure (MI., *G.* **15**, 226). Fluorescenz unter Einw. von Radiumstrahlen: J., *C.* **1907** II, 403. — $Hg(C_7H_5O_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer mit Essigsäure angesäuerten Natriumsalicylatlösung mit wäßr. Quecksilberacetatlösung (BURONI, *G.* **32** II, 311). Weißes Pulver (LAJOUX, GRANDVAL, *Bl.* [3] 11, 105). Unlöslich in kaltem Wasser und den üblichen Solvenzien (B.). Zersetzt sich, besonders in feuchtem Zustande, allmählich, schneller beim Erhitzen auf 100—120° unter Bildung von Salicylsäure und Hydroxymercurisalicylsäureanhydrid $(HgC_7H_4O_3)_x$ (Syst. No. 2354) (LINTNER, *Z. Ang.* **13**, 708; B.; DIMROTH, *B.* **35**, 2872). — $2NHg_2(C_7H_5O_3)_2 + 5NH_4C_7H_5O_3$. *B.* Aus Ammoniumsalicylat und HgO (BALESTRA, *G.* **22** II, 568; vgl. FRANKLIN, *Am. Soc.* **29**, 66). Prismen.

Borsäure-salicylsäure-anhydrid $BC_{21}H_{15}O_9 = [HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2]_3B$ s. S. 85. $BNH_4(C_7H_4O_3)_2$[1]. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Ammoniumsalicylatlösung mit 1 Mol.-Gew. Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. Borsäure (JAHNS, *Ar.* **212**, 220; *J.* **1878**, 761). Krusten. — $BNa(C_7H_4O_3)_2$[1]. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von Natriumsalicylat, Salicylsäure und Borsäure in konz. Lösung oder von 8 Mol.-Gew. Salicylsäure, 1 Mol.-Gew. Natriumcarbonat und 1 Mol.-Gew. Borax (JAHNS, *Ar.* **212**, 219; *J.* **1878**, 761). Krystallkrusten. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert sauer, bräunt Curcumapapier, gibt aber an Äther keine freie Salicylsäure ab. Von Eisenchlorid wird die wäßr. Lösung violett gefärbt. Salzsäure scheidet Salicylsäure ab. Kaltes Wasser wirkt allmählich zersetzend. — $BK(C_7H_4O_3)_2$[1]. Krystallkrusten (J.). — $B_2Mg(C_7H_4O_3)_4 + 10H_2O$[1]. Länglich sechsseitige Tafeln (J.). — $B_2Ca(C_7H_4O_3)_4 + 10H_2O$[1]. Tafeln. Leicht löslich in kaltem Alkohol (J.). — Aluminium-Ammonium-Salicylat: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 81819; *Frdl.* **4**, 1190. — Aluminium-Kalium-Salicylat: ATHENSTÄDT, D. R. P. 78903; *Frdl.* **4**, 1189. — $TlC_7H_5O_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (VON DEN VELDEN, *J. pr.* [2] **15**, 155). — $Tl_2C_7H_4O_3$. Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser (V. D. VE., *J. pr.* [2] **15**, 155). — $Ce(C_7H_5O_3)_3 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, *C.* **1907** I, 1790).

$ClTi(C_7H_5O_3)_3 + HCl$. *B.* Durch Aufkochen einer äther. Lösung von 3 Mol.-Gew. Salicylsäure, die mit 1 Mol.-Gew. $TiCl_4$ versetzt ist (ROSENHEIM, SCHNABEL, *B.* **38**, 2781). Rote Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol. Gibt leicht HCl ab und verwittert. — $BrTi(C_7H_5O_3)_3 + HBr$. *B.* Durch Aufkochen einer äther. Lösung von 3 Mol.-Gew. Salicylsäure, die mit 1 Mol.-Gew. $TiBr_4$ versetzt ist (RO., SCH., *B.* **38**, 2781). Sehr leicht löslich in Alkohol; kann aus der alkoh. Lösung nicht mehr unverändert erhalten werden.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Schlußtermin [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von ROSENHEIM, VERMEHREN, *B.* **57**, 1338.

— $Ti(C_7H_4O_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. $TiCl_4$ auf 2 Mol.-Gew. Salicylsäure in Benzol (LÉVY, *A. ch.* [6] **25**, 501; vgl. ROSENHEIM, SCHNABEL, *B.* **38**, 2782). Dunkelrote Krystalle. Kaum löslich in Äther, Benzol und Phenol (LÉ.). Beim Behandeln mit Wasser wird ein Teil der Salicylsäure abgespalten (LÉ.). Addiert 2 Mol.-Gew. NH_3 (LÉ.). — $Ti(C_7H_4O_3)_2 + 2NH_3$. Chromgelb. Löslich in Wasser und Alkohol; spaltet das Ammoniak bei 100° wieder ab (LÉ., *A. ch.* [6] **25**, 503). — $OTh(C_7H_5O_3)_2$. *B.* Aus Thoriumnitrat und Natriumsalicylat (MARTINDALE, *C.* **1905 II**, 881). Weißes, unlösliches Pulver. Radioaktiv. — $Cl_3Sn(C_7H_5O_3)_2 + HCl$. *B.* Man kocht eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Salicylsäure in Chloroform mit 1 Mol.-Gew. $SnCl_4$ unter Durchleiten von CO_2, bis Ausscheidung erfolgt (Ro., SCH., *B.* **38**, 2779). Krystallinisch. Sehr luftbeständig. F: 150°. Leicht, aber nicht unverändert löslich in Alkohol. Die alkoh. Lösung gibt mit Pyridin das Pyridinsalz $Cl_2Sn(C_7H_5O_3)_2 + 2C_5H_5N$ (Syst. No. 3051). — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 99; *A.* **52**, 337). — $PbC_7H_4O_3$. Krystallpulver (PIRIA, *J.* **1855**, 486). — $2PbC_7H_4O_3 + 3PbO$. *B.* Beim Versetzen einer siedenden Lösung des Salzes $Pb(C_7H_5O_3)_2$ mit Ammoniak (P., *J.* **1855**, 486). Blättchen.

$SbCl_5 + C_7H_6O_3$. *B.* Aus Salicylsäure und $SbCl_5$ in stark gekühltem Chloroform (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* **35**, 1123). Hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Äther. Zerfällt leicht unter Abgabe von HCl. Zersetzt sich mit Wasser und Alkohol unter Abscheidung von Antimonsäure. — $Cl_3SbC_7H_4O_3$. *B.* Durch ca. 36-stdg. Kochen von Salicylsäure mit $SbCl_5$ in Chloroform (Ro., Lö., *B.* **35**, 1126). Orangegelbe Nadeln. F: 194° (Zers.). Unlöslich in Wasser und den üblichen Solvenzien. — $Cl_4SbC_7H_5O_3$. *B.* Beim Zutropfen einer Chloroformlösung von $SbCl_5$ zu einer Lösung von Salicylsäure in 5 Tln. siedendem Chloroform (Ro., Lö., *B.* **35**, 1124). Rotgelbe Nadeln. F: 154°. Zersetzt sich bei ca. 185°. Leicht löslich in Äther mit tiefroter Farbe, Lösung in Benzol gelb. Die wäßr. und alkoh. Lösung zersetzt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Antimonsäure und Bildung von Salicylsäure. — $(Cl_4Sb)NH_4C_7H_4O_3$. *B.* Aus $Cl_4SbC_7H_5O_3$ und Ammoniumchlorid- oder Ammoniumacetat-Lösung unter Eiskühlung (Ro., Lö., *B.* **35**, 1125). Purpurrote Prismen. — $(Cl_4Sb)KC_7H_4O_3$. Rote, goldglänzende Prismen (Ro., Lö.). — $(Cl_4Sb)CsC_7H_4O_3$. Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich (Ro., Lö.). — $Bi(C_7H_5O_3)_3 + 2H_2O$. *B.* Aus wäßr. Wismutnitrat-Mannit-Lösung und Natriumsalicylatlösung in der Kälte (VANINO, HARTL, *J. pr.* [2] **74**, 147). Weiß, krystallinisch, fast geschmacklos. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in konz. Salzsäure. Gibt beim Schütteln oder Kochen mit Wasser Salicylsäure ab. — $HO \cdot Bi(C_7H_5O_3)_2$ oder $O[Bi(C_7H_5O_3)_2]_2$. *B.* Man trägt krystallinisches Wismutnitrat in eine wäßr. Natriumsalicylatlösung ein, versetzt nach mehrstündigem Rühren mit Ammoniak, bis die saure Reaktion verschwunden ist, und trocknet den Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 168408; *C.* **1906 I**, 1306). Weißes, nahezu geschmackloses Pulver. Reagiert in kalter wäßr. Lösung neutral. — $Bi_2O_3 + 3C_7H_6O_3$. *B.* Bei längerem Erwärmen einer wäßr. Salicylsäurelösung mit krystallisiertem Wismutoxyd auf 75° (THIBAULT, *Bl.* [3] **25**, 794; *A. ch.* [7] **25**, 269; vgl. TH., *C.* **1901 II**, 413). Durchsichtige Prismen. — $OBiC_7H_5O_3$ (Bismutum subsalicylicum). *B.* Aus einer wäßr. Natriumsalicylatlösnng mit Wismutnitrat (WOLFF, *J.* **1883**, 1137; MARTINOTTI, CORNELIO, *C.* **1901 I**, 966). Aus Natriumsalicylat und $BiCl_3$ in alkal. Lösung (CAUSSE, *Bl.* [3] **6**, 843). *Darst.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Salicylsäure mit Wismuthydroxyd (hergestellt aus 1 Mol.-Gew. krystallisiertem Wismutnitrat in essigsaurer Lösung durch Fällen mit Ammoniak) im Wasserbade, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn auf Tonplatten, dann im Luftbade bei 70—75° (B. FISCHER, GRÜTZNER, *Ar.* **231**, 683). Weiße mikroskopische Prismen. Löslichkeit in Wasser und in Alkohol verschiedener Stärke: SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166. Gibt beim Erhitzen Salicylsäure ab (CAU.). Verändert sich leicht beim Waschen mit über 60° warmem Wasser unter Abgabe von Salicylsäure (MA., Co.), ebenso bei der Einw. von siedendem Alkohol (CAU.). Prüfung des offizinellen Bismntum subsalicylicum s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 81.

$Mn(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Rosenrote Krystalle (MILONE, *G.* **15**, 226).

Ferrisalze[1]). $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9$. *B.* Aus Natriumsalicylat und $FeCl_3$ in konz. siedender wäßr. Lösung (HOPFGARTNER, *M.* **29**, 696). Aus der Verbindung $Fe(OH)(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$ (S. 62) mit Salicylsäure bei 155—160° (Ho., *M.* **29**, 700). Ätherhaltige ziegelrote Kryställchen (aus Äther-Alkohol). Gibt den Äther leicht ab. Wird an der Luft rasch dunkler, rostbraun, bei 100° schwarzbraun. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in 96%igem Alkohol, Aceton, Chloroform, Äthylbromid, leicht in Pyridin, sehr wenig in alkoholfreiem Äther. Unlöslich in Petroläther, Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, CS_2 und CCl_4. Die Lösungen sind braunrot, die Lösung in Pyridin rotviolett. Gibt mit wäßr. Alkalien $Fe(OH)_3$, mit kaltem Ammoniak eine rot-

---

[1]) Die hier aufgeführten Ferrisalze der Salicylsäure haben nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch WEINLAND, HERZ (*A.* **400**, 219) eine andere Formulierung erhalten.

braune Lösung, die beim Erhitzen $Fe(OH)_3$ absetzt. Mit Wasser entsteht die Verbindung $HO \cdot Fe(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Beim Stehen mit Alkohol wird die Verbindung $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_8(C_9H_9O_3)$ oder $Fe_4(OH)_3(C_7H_5O_3)_8(C_9H_9O_3)$ (s. bei Salicylsäureäthylester, S. 74) gebildet. — $Fe_4(OH)_3(C_7H_5O_3)_9$. *B.* Durch Schütteln von 13 g $FeCl_3$ und 32 g Natriumacetat in Wasser mit 33 g Salicylsäure in Äther (Ho., *M.* **29**, 703). Gelbrote Prismen (aus Äther). Ähnelt in allen Eigenschaften, namentlich der Löslichkeit, der Verbindung $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9$. — $HO \cdot Fe(C_7H_5O_3)_2$. *B.* Man schüttelt eine äther. Lösung von Salicylsäure mit einer konz. wäßr. Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat und läßt die abgetrennte äther. Lösung mehrere Tage stehen (HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 20). Granatrote Prismen (aus Äther), 1 Mol. Krystalläther enthaltend, der beim Erwärmen entweicht. Löslich in Wasser mit violettroter Farbe, in Alkalien mit dunkelroter Farbe. Sehr beständig gegen Säuren. — $HO \cdot Fe(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. *B.* Aus Natriumsalicylat und $FeCl_3$ in Wasser bei Zimmertemperatur (Ho., *M.* **29**, 692). Aus der Verbindung $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9$ durch Einw. von Wasser (Ho., *M.* **29**, 699). Schwarzviolette Nädelchen. Unlöslich in Alkohol, Aceton, Äther, Petroläther, Benzol, Benzin, CS_2, CCl_4, Chloroform, schwer löslich in Wasser mit violetter Farbe, leichter in wäßr. $FeCl_3$-Lösung. In Lösung hydrolytisch gespalten; durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther läßt sich die Salicylsäure völlig entfernen. Ziemlich leicht löslich in Pyridin (bei längerem Stehen) mit rotvioletter Farbe. Wäßr. Pyridinlösungen lösen in der Kälte, beim Erwärmen fällt $Fe(OH)_3$ aus. Ammoniak wirkt ebenso, Alkalilösungen scheiden sogleich $Fe(OH)_3$ ab. Gibt mit Salicylsäure bei 155—160° die Verbindung $Fe_4O(OH)(C_7H_5O_3)_9$ (S. 61). — $Fe_4O(OH)(C_2H_3O_2)(C_7H_5O_3)_8$. *B.* Durch Schütteln von 13 g $FeCl_3$ und 32 g Natriumacetat in Wasser mit 11 g Salicylsäure in Äther (Ho., *M.* **29**, 704). Krystallmehl mit Krystalläther (aus Äther).

b) Salicylate derjenigen organischen Verbindungen basischen Charakters, welche in diesem Handbuche vor Salicylsäure abgehandelt sind.

Salicylat des Methylamins $CH_5N + C_7H_6O_3$. Zerfließliche strahlige Krystallmasse (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 441).

Salicylat des Benzamids $C_7H_7ON + C_7H_6O_3$. Blättchen. F: 120° (PINNER, *B.* **23**, 2936; TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **87**, 1216).

Salicylat des Benzamidins $C_7H_8N_2 + C_7H_6O_3$. Prismen. F: 202°; löslich in der Wärme in Alkohol, Wasser und Aceton (P., *B.* **23**, 2936).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Salicylsäure.

„Tetrasalicylid" $(C_7H_4O_2)_x$. Besitzt nach den kryoskopischen Molekularbestimmungen die Molekulargröße $(C_7H_4O_2)_4$, nach den ebullioskopischen dagegen die Molekulargröße $(C_7H_4O_2)_2$; ist wahrscheinlich bei verschiedenen Temperaturen verschieden assoziiert (SCHRÖTER, EISLEB, *A.* **367**, 164). — *B.* Entsteht neben Polysalicylid (s. u.) beim Erwärmen einer Lösung von 1 Tl. Salicylsäure in Toluol mit 1 Tl. $POCl_3$; man gießt auf Eis und kocht das mit Natronlauge und dann mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt mit $CHCl_3$, wobei fast ausschließlich „Tetrasalicylid" in Lösung geht (ANSCHÜTZ, *B.* **25**, 3506; *A.* **273**, 77; Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 68960; *Frdl.* **3**, 822; vgl. SCHIFF, *A.* **163**, 220; GOLDSCHMIEDT, *M.* **4**, 125). — Scheidet sich aus Chloroform in tetragonalen (MILCH, *B.* **25**, 77) Krystallen von der Zusammensetzung $(C_7H_4O_2)_4 + 2CHCl_3$ aus, die in chloroformhaltiger Atmosphäre beständig sind, beim Liegen an der Luft, schneller beim Erhitzen Chloroform abgeben (AN.; Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 69708; *Frdl.* **3**, 824). Schmilzt chloroformfrei bei 260—261° (AN.). — 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,03 Tle. und bei Siedehitze 0,121 Tle.; 100 Tl. Benzol lösen bei 25° 0,528 und bei Siedehitze 1,358 Tle. (AN.). — Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen (AN.). Wird von konz. Natriumcarbonatlösung oder Kalilauge beim Kochen nur langsam in Salicylsäure umgewandelt (AN., *A.* **273**, 78). Geht erst bei mehrstündigem Erhitzen mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 290—340° vollständig in Salicylsäuremethylester über (AN.). Wird durch Kochen in Natriumäthylatlösung in Salicylsäureäthylester übergeführt (SCH., EI.). Mit Phenol entsteht beim Erhitzen auf 210° langsam Salicylsäurephenylester (AN.).

Polysalicylid $(C_7H_4O_2)_x$. *B.* Entsteht neben „Tetrasalicylid" (s. o.) bei der Einw. von $POCl_3$ auf Salicylsäure in Toluol (ANSCHÜTZ, *B.* **25**, 3508; *A.* **273**, 79; Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 68960; *Frdl.* **3**, 822). — Mikroskopische Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 322—325° (AN.). Fast unlöslich in $CHCl_3$, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (AN.). 100 Tle. Phenol lösen bei 96° 0,179 Tle. (AN.). — Wird von konz. kochender Natronlauge langsam in Salicylsäure übergeführt (AN.). Geht durch Erhitzen mit Phenol im geschlossenen Rohr auf 210—220° in Salicylsäurephenylester über (AN., *A.* **273**, 81; Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 73452; *Frdl.* **3**, 835).

Disalicylid $C_{14}H_8O_4$ s. Syst. No. 2767.

Verbindung $(C_6H_4O)_x$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Anhydrisierungsproduktes der Salicylsäure, welches bei der Einw. von $POCl_3$ auf Natriumsalicylat entsteht (MÄRKER, *A.* **124**, 249; vgl. auch KRAUT, *A.* **150**, 16; vgl. dagegen GOLDSCHMIEDT, *M.* **4**, 125). Neben Xanthon, o-Phenyl-benzoesäure, Phenol und Diphenyläther bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 276, 307). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 110—111° (R.). Sehr wenig löslich in Wasser und Äther, löslich in 125 Tln. kaltem Alkohol (D: 0,801) (M.). — Liefert bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° eine Sulfonsäure (M.).

Verbindung $(C_6H_3OBr)_x$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $(C_6H_4O)_x$ (s. o.) mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° (MÄRKER, *A.* **124**, 250). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. In heißem Alkohol viel schwerer löslich als die Verbindung $(C_6H_4O)_x$.

Verbindung $(C_6H_3O_3N)_x = (O_2N \cdot C_6H_3O)_x$. Durch längeres Stehenlassen der Verbindung $(C_6H_4O)_x$ mit höchst konz. Salpetersäure (MÄRKER, *A.* **124**, 250). — Nadeln. F: 150°.

Verbindung $(C_6H_5ON)_x = (H_2N \cdot C_6H_3O)_x$. *B.* Durch mehrtägiges Erwärmen der Verbindung $(O_2N \cdot C_6H_3O)_x$ (s. o.) mit alkoh. Schwefelammonium (MÄRKER, *A.* **124**, 251). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $[2C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4]_x$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in Wasser.

Verbindung $C_{14}H_8O_3$[1]). *B.* Neben Xanthon bei sehr raschem Destillieren eines Gemenges von Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (A. G. PERKIN, *Soc.* **43**, 187). — Tafeln (aus Alkohol). F: 192°. Siedet unter teilweiser Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol. — Wandelt sich beim Kochen mit alkoh. Kali in Xanthon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 2619) um.

Verbindung $C_{26}H_{30}O_{15}$. *B.* Bei 10-tägigem Stehen einer absol.-alkoh. Lösung von 34,5 Tln. Acetochlorhydrose (Bd. II, S. 161) und 10 Tln. Dikaliumsalicylat (MICHAEL, *Am.* **5**, 173). — Nadeln. F: 184—185°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol. Unlöslich in kaltem Ammoniak. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge oder mit verd. Säuren in Glykose und Salicylsäure.

Oktaacetylderivat der Verbindung $C_{26}H_{30}O_{15}$ (s. o.), $C_{42}H_{46}O_{23} = C_{26}H_{22}O_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_8$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{26}H_{30}O_{15}$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MICHAEL, *Am.* **5**, 174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{19}H_{16}O_4$ („Phenolsalicylein"). *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. „Salicylmetaphosphorsäure" (Einwirkungsprodukt von P_2O_5 auf Salicylsäure) (SCHULTZE, D. R. P. 86319; *Frdl.* **4**, 199, 200). — Rotbraun. F: 116—119°. Leicht löslich in Alkohol. Gibt mit Bleiessig einen roten Niederschlag. Löst sich in H_2SO_4 tiefrot; in Alkalien löslich mit der Farbe des Phenolphthaleins.

Verbindung $C_{19}H_{14}O_5$ („Resorcinsalicylein"). *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Resorcin und 1 Mol.-Gew. „Salicylmetaphosphorsäure" (Einwirkungsprodukt von P_2O_5 auf Salicylsäure) (SCHULTZE, D. R. P. 86319; *Frdl.* **4**, 199, 200). — Rotgelbe Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 209°. Leicht löslich in Alkohol; mit Bleiessig roter Niederschlag. Lösung in H_2SO_4 tiefrot, in Alkalien rotgelb.

Verbindung $C_{38}H_{30}O_{15}$ („Pyrogallolsalicylein"). *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Pyrogallol mit 1 Mol.-Gew. „Salicylmetaphosphorsäure" (Einwirkungsprodukt von P_2O_5 auf Salicylsäure) (SCHULTZE, D. R. P. 86319; *Frdl.* **4**, 199, 200). — Rotviolette Blättchen mit 3 Mol. H_2O. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 102°, die wasserfreie bei 145°. Verliert das Krystallwasser beim Trocknen bei 100°. Leicht löslich in Alkohol. Gibt mit $BaCl_2$ und Bleiacetat indigoblaue Niederschläge. Lösung in H_2SO_4 tiefrot, in Alkalien violett.

2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-[4-oxy-3-carboxy-phenylimid]-(4) oder Benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-[3.5-dibrom-4-oxy-phenylimid]-(4) $C_{13}H_7O_4NBr_2 = O:C_6H_2Br_2:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ oder $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:C_6H_3(CO_2H):O$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Schütteln einer Lösung von 15 g 2.6-Dibrom-chinon-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 640) in 300 ccm Äther mit 135 ccm einer Lösung von salicylsaurem Natrium,

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen ANSCHÜTZ, STOLTENHOFF, VOELLER (*B.* **58** [1925], 1736) darauf hin, daß dieser Verbindung die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_3$ und die Konstitution [Formelbild: zwei Benzolringe, verbunden durch —CO—, —O— und —CO—] zukommen dürften.

die in 100 ccm 5 g Salicylsäure und 4,4 g NaOH enthält (MÖHLAU, UHLMANN, *A.* **289**, 102). — Braunrotes amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Aceton, Alkohol und Äther. Absorptionsspektrum der Säure und des Salzes: *A.* **289**, 129. — Bei der Reduktion mit Traubenzucker (oder Zinkstaub) und Alkali entsteht 3'.5'-Dibrom-4.4'-dioxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1911). — $Na_2C_{13}H_5O_4NBr_2$. Grünschillernde Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit blauer Farbe.

Funktionelle Derivate der Salicylsäure.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

2-Methoxy-benzoesäure, Methyläthersalicylsäure $C_8H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ entsteht beim Behandeln von Salicylsäure mit überschüssigem Methyljodid und Ag_2O in Benzollösung (LANDER, *Soc.* **77**, 745), beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Salicylsäure mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (FÖLSING, *B.* **17**, 484), beim Erhitzen von Salicylsäuremethylester (S. 70) mit alkoh. Kali und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100—120° (GRAEBE, *A.* **139**, 136; vgl. CAHOURS, *A.* **92**, 315), bei der Destillation des Natriumsalzes des Salicylsäuremethylesters mit methylschwefelsaurem Natrium (GR., ULLMANN, *B.* **29**, 825); durch Kochen mit Natronlauge wird der Methyläthersalicylsäuremethylester (S. 71) in die freie Methyläthersalicylsäure übergeführt (GR., *A.* **139**, 138). Methyläthersalicylsäure entsteht neben Salicylsäure und wenig Methyläthersalicylsäuremethylester beim Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Natrium (GR., *A.* **142**, 328). Durch Zersetzung des Nitrats oder Sulfats der o-Diazobenzoesäure mit Methylalkohol erhält man Methyläthersalicylsäuremethylester (WEIDA, *Am.* **19**, 552). Methyläthersalicylsäure entsteht beim Erwärmen von Methyl-o-tolyl-äther (Bd. VI, S. 352) mit $KMnO_4$-Lösung im Wasserbad (BROMWELL, *Am.* **19**, 577). — *Darst.* Man schüttelt eine Lösung von 5 g Salicylsäure und 3,6 g NaOH in 30 g Wasser 10—15 Minuten mit 4,6 ccm Dimethylsulfat, erwärmt zum Sieden, setzt noch 1,5 g NaOH zu und kocht 6—7 Stdn. (GR., *A.* **340**, 210); man trennt beigemengte Salicylsäure durch Digerieren der rohen Säure mit überschüssiger Kalkmilch, wodurch die Salicylsäure in das unlösliche Calciumsalz $CaC_7H_4O_3$ übergeführt wird, während methyläthersalicylsaures Calcium in Lösung geht (GR., *A.* **139**, 137). —Tafeln (aus Wasser) oder Säulen (aus Alkohol). F: 98,5° (GR., *A.* **139**, 139), 98,5—99° (BRO.), 99° (LA.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in 200 Tln. Wasser von 30°, leichter löslich in kochendem Wasser (GR., *A.* **139**, 139). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,2 \times 10^{-5}$: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 266. Farbveränderung von Dimethylaminoazobenzol und Methylorange als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 103. Gibt keine Farbenreaktion mit $FeCl_3$ (GR., *A.* **139**, 139; HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 21). Über die ultraviolette Fluorescenz s. LEY, v. ENGELHARDT, *B.* **41**, 2990. — Geht im Vakuum (12—16 mm) selbst nach andauerndem Erhitzen unzersetzt über; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 200—245° erfolgt eine weitgehende Zersetzung; unter den Reaktionsprodukten finden sich Salicylsäure, Methyläthersalicylsäuremethylester und Salicylsäuremethylester, neben anderen Produkten, jedoch kein Anisol (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 151). TIJMSTRA Bz. (*B.* **38**, 1378) und LOBRY DE BRUYN, TIJ. Bz. (*R.* **23**, 390) erhielten bei 260—270° hauptsächlich Salicylsäuremethylester, neben wenig CO_2 und Anisol. Bei der Destillation des Calciumsalzes im Wasserstoffstrom entstehen Methyläthersalicylsäuremethylester, Anisol, Phenol und etwas Salicylsäure (HÜBNER, *M.* **15**, 723). — Bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure entsteht 2-Methoxy-benzylalkohol (Bd. VI, S. 893) (METTLER, *B.* **39**, 2938). Methyläthersalicylsäure liefert beim Erhitzen mit PCl_5 Methyläthersalicylsäurechlorid (S. 85) (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 158). Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure Methyläther-5-nitro-salicylsäure (KRAUT, *A.* **150**, 6; SALKOWSKI, *A.* **173**, 41). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° in Salicylsäure und Methylchlorid resp. Methyljodid gespalten (GR., *A.* **139**, 139). — Methyläthersalicylsäure wirkt schwach antiseptisch und antipyretisch; sie ist nicht giftig (GIACOSA, *B.* **20** Ref., 434).

$AgC_8H_7O_3$. Nadeln (aus Wasser). Reichlich löslich in heißem Wasser (GR., *A.* **139**, 141). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser, viel weniger in kaltem (GR., *A.* **139**, 140). — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (GR., *A.* **139**, 140). — $Pb(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$. Krystallbüschel (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser (GR., *A.* **139**, 141).

2-Äthoxy-benzoesäure, Äthyläthersalicylsäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 72) entsteht aus der Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters durch 10-stdg. Erhitzen mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 160°; man verseift ihn durch Kochen mit Barytwasser (KRAUT, *A.* **150**, 2). Der Äthylester $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ entsteht analog aus der Kaliumverbindnng des Salicylsäureäthylesters (GÖTTIG, *B.* **9**, 1474) sowie aus dem Dikaliumsalz der Salicylsäure durch Erhitzen mit

Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (Fölsing, *B.* **17**, 484; vgl. G.) oder mit Äthyljodid und etwas Alkohol am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß im Wasserbade (G.). Man verseift mit Alkali (G.). — Langsam erstarrendes Öl. F: 19,3—19,5° (K.). Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem; verflüchtigt sich in kleiner Menge bei der Destillation mit Wasserdämpfen (K.). — *Zerfällt* bei der Destillation bei ca. 300° in CO_2 und Äthylphenyläther (K.). Gibt mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol Hexahydrobenzoesäure und wenig Pimelinsäure (Einhorn, Lumsden, *A.* **286**, 264). — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + HO \cdot CuC_9H_9O_3$. Blaues, unlösliches Krystallpulver (K.). — $AgC_9H_9O_3$. Nadeln (aus kochendem Wasser) (K.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Nadeln (aus Wasser) (K.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Nadeln (aus absol. Alkohol). In Wasser in jedem Verhältnis löslich (K.). — $Pb(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser).

2-[β-Brom-äthoxy]-benzoesäure $C_9H_9O_3Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von [β-Brom-äthyl]-o-tolyl-äther mit Kaliumpermanganat (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 213593; *Frdl.* **9**, 940; *C.* **1909** II, 1097). — Schmilzt bei etwa 164°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser.

2-Propyloxy-benzoesäure, Propyläthersalicylsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäure mit Propyljodid, Propylalkohol und KOH im Druckrohr (Aschan, Hjelt, *Öf. Fi.* **30**, 57). — Tafeln. F: 30°. Löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

2-Isopropyloxy-benzoesäure, Isopropyläthersalicylsäure $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester $(CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ entsteht beim Erhitzen von Salicylsäuremethylester, alkoh. Kali und Isopropyljodid; man verseift den Ester mit Kalilauge (Kraut, *A.* **150**, 6, 8). — Bleibt bei —20° flüssig. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas in heißem. Mischt sich mit Alkohol und Äther. — $AgC_{10}H_{11}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus kochendem Wasser). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadelbüschel. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln.

2-Allyloxy-benzoesäure, Allyläthersalicylsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$[1]). *B.* Aus Allyläthersalicylsäuremethylester (S. 72) durch 5-stdg. Kochen mit wäßr. Kalilauge (Scichilone, *G.* **12**, 450). — Nadeln (aus stark verd. Alkohol). F: 113°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, mäßig in Wasser. Wird von Eisenchlorid violett gefärbt. — $AgC_{10}H_9O_3$. Krystallinisch.

2-Phenoxy-benzoesäure, Phenyläthersalicylsäure, Diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenolnatrium und o-chlor-benzoesaurem Kalium in Gegenwart von etwas Kupfer bei Erhitzen auf 180—190° (Ullmann, Slokasow, *B.* **38**, 2112; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158998; *C.* **1905** I, 843). Aus o-chlorbenzoesaurem Kalium durch Erhitzen mit Phenol unter Zusatz von etwas Kupfer (U., *B.* **37**, 854; A.-G. f. A., D. R. P. 150323; *Frdl.* **7**, 126; *C.* **1904** I, 1043) oder Kupfersalz (A.-G. f. A.; *Frdl.* **7**, 126; *C.* **1904** I, 1043). Neben 4'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1089) und dem Lacton der 2'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2467) beim Erwärmen von festem Sulfat der o-Diazobenzoesäure (Syst. No. 2201) mit Phenol (Griess, *B.* **21**, 982; Graebe, Schestakow, *A.* **284**, 308). Beim Erhitzen von Monokaliumsalicylat in Alkohol mit Brombenzol in Gegenwart von etwas Kupferpulver im geschlossenen Rohr auf 180—200° (Ullmann, Sponagel, *A.* **350**, 106). Beim Eintragen von Natrium in auf 280—300° erhitzten Salicylsäurephenylester (S. 76) (Grae., *B.* **21**, 502). Durch Erhitzen von Diphenylcarbonat (Bd. VI, S. 158) oder Salicylsäurephenylester auf 200—300° in Gegenwart von viel Na_2CO_3 (50 g auf 30 g Diphenylcarbonat), neben CO_2, Phenol, etwas Diphenyläther und Xanthon (Fosse, *C. r.* **136**, 1075; *Bl.* [3] **31**, 255). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 113°; unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; siedet bei 355°; bei der Destillation bildet sich in geringer Menge Xanthon (Syst. No. 2467) (Grae., *B.* **21**, 503). — Xanthon entsteht auch beim Erhitzen der Phenyläthersalicylsäure mit konz. Schwefelsäure (Grae., *B.* **21**, 503), konz. Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder mit PCl_5 (Arbenz, *A.* **257**, 77). Phenyläthersalicylsäure gibt beim Erhitzen mit Baryt unter teilweiser Verkohlung Diphenyläther (Grae., *B.* **21**, 503). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes im Wasserstoffstrom entstehen Phenol, Diphenyläther und Xanthon (Jeiteles, *M.* **17**, 66).

$NH_4C_{13}H_9O_3$. Prismen. Schmilzt bei 130°; leicht löslich in Wasser; zerfällt bei höherer Temperatur in Diphenyläther, CO_2 und NH_3 (Arb., *A.* **257**, 78). — $AgC_{13}H_9O_3$. Schwer löslich in Wasser (Grae., *B.* **21**, 503). — $Ca(C_{13}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser)

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigten Claisen, Eisleb, *B.* **45**, 3163, 3164; *A.* **401**, 67, daß die hier aufgeführte Verbindung von Scichilone nicht die ihr zugeschriebene Konstitution besitzt.

(Arb., *A.* **257**, 78). — $Ba(C_{13}H_9O_3)_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in heißem Wasser (Griess, *B.* **21**, 982).

x.x.x-Tribrom-[2-phenoxy-benzoesäure], x.x.x-Tribrom-[phenyläthersalicylsäure], x.x.x-Tribrom-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_7O_3Br_3 = C_{12}H_6OBr_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Phenyläthersalicylsäure mit überschüssigem Brom und Wasser auf 150° (Arbenz, *A.* **257**, 86). — Nadeln (aus Eisessig). F: 176°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird von Salzsäure bei 220° nicht verändert. Konz. Schwefelsäure erzeugt in der Hitze Tribromxanthon $C_{13}H_5O_2Br_3$ (Syst. No. 2467). — $AgC_{13}H_6O_3Br_3$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Äthylester $C_{15}H_{11}O_3Br_3 = C_{12}H_6OBr_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus x.x.x-Tribrom-[2-phenoxy-benzoesäure] mit Alkohol und Chlorwasserstoff (Arbenz, *A.* **257**, 86). — Prismen (aus Alkohol). F: 67°.

2-o-Kresoxy-benzoesäure, o-Tolyläthersalicylsäure, 2-Methyl-diphenyläther-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus o-chlor-benzoesaurem Kalium, o-Kresol-natrium und o-Kresol bei Gegenwart von etwas Kupfer bei 200° (Ullmann, Slokasow, *B.* **38**, 2113; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158998; *C.* **1905** I, 843). — Nadeln (aus Alkohol durch verd. Salzsäure), Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 133,5°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in siedendem Ligroin, sehr wenig in siedendem Wasser (U., S.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad 4-Methyl-xanthon (Syst. No. 2467) (U., S.)

2-m-Kresoxy-benzoesäure, m-Tolyläthersalicylsäure, 3'-Methyl-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus o-chlor-benzoesaurem Kalium, m-Kresol-natrium und m-Kresol in Gegenwart von etwas Kupfer bei 200° (Ullmann, Slokasow, *B.* **38**, 2114). — Nadeln (aus siedendem Ligroin). F: 95°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Methylxanthon (F: 89—91°).

2-p-Kresoxy-benzoesäure, p-Tolyläthersalicylsäure, 4'-Methyl-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus o-chlor-benzoesaurem Kalium, p-Kresol-natrium und p-Kresol in Gegenwart von etwas Kupfer bei 200° (Ullmann, Slokasow, *B.* **38**, 2115; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158998; *C.* **1905** I, 843). — Krystalle aus Ligroin oder Benzol + Ligroin). F: 118,5°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, löslich in siedendem Ligroin (U., S.). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Methyl-xanthon (Syst. No. 2467) (U., S.).

2-Benzyloxy-benzoesäure, Benzyläthersalicylsäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 72) entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters mit Benzylchlorid und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100°; man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (Perkin, *A.* **148**, 27). — Tafeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 75°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, äußerst leicht in siedendem. — $AgC_{14}H_{11}O_3$. Farbloser Niederschlag.

2-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-benzoesäure, 2.4-Dimethyl-diphenyläther-carbonsäure-(2') $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 486), seiner Natriumverbindung und o-chlor-benzoesaurem Kalium bei Gegenwart von etwas Kupfer bis auf 220° (Ullmann, Slokasow, *B.* **38**, 2116). — Nadeln (aus Benzol). F: 152°. Löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in siedendem Benzol, weniger in siedendem Ligroin. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2.4-Dimethyl-xanthon.

2-β-Naphthoxy-benzoesäure, β-Naphthyläthersalicylsäure $C_{17}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthol, β-Naphthol-natrium und o-chlor-benzoesaurem Kalium in Gegenwart von etwas Kupfer bis auf 225° (Ullmann, Slokasow, *B.* **38**, 2116; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158998; *C.* **1905** I, 843). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 124°; leicht löslich in Alkohol. Äther, siedendem Benzol und siedendem Ligroin (U., S.).

2-[β-(2-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 74) entsteht neben Salicylsäure-[β-(2-nitro-phenoxy)-äthyl]-ester (S. 81) beim Erhitzen eines Gemenges von Salicylsäureäthylester, absol.-alkoh. Kali und [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 218) im geschlossenen Rohr auf 130°; man verseift den Ester durch mehrmaliges Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 130—140° (E. Wagner, *J. pr.* [2] **27**, 213, 214). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder heißem Wasser). F: 142—143°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig. — Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

2-[β-(4-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 74) entsteht neben Salicylsäure-[β-(4-nitro-phenoxy)-äthyl]-ester (S. 81) beim Kochen der Kaliumverbindung des Salicylsäureäthylesters mit [β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 232) in Alkohol; man verseift mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 130° (E. Wagner, *J. pr.* [2] **27**, 220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, wenig in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. — Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

Äthylenglykol-bis-[2-carboxy-phenyläther], Äthylendisalicylsäure $C_{16}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester (S. 74) entsteht beim Erhitzen der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters mit Äthylenbromid auf 120° bis 130°; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kali (Weddige, *J. pr.* [2] **21**, 128). — Nadeln (aus Wasser). F: 151—152°. Wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2-[2-Methoxy-phenoxy]-benzoesäure, 2'-Methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Guajacol, Guajacolnatrium und o-chlor-benzoesaurem Kalium in Gegenwart von etwas Kupfer bis auf 180° (Ullmann, Slokasow, *B.* **38**, 2117; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158998; *C.* **1905** I, 843). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 112°; leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, löslich in siedendem Ligroin (U., S.).

2-Methoxymethoxy-benzoesäure, Methoxymethyläthersalicylsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 72) entsteht durch Einw. von Monochlordimethyläther auf Natrium-salicylsäuremethylester in Gegenwart von absol. Alkohol (Reychler, *Bl.* [4] **1**, 1197, 1198; *C.* **1908** I, 716) oder von Toluol (Hoering, Baum; D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681); man verseift den Ester mit alkoh. Kalilauge (R.) oder mit wäßr. Natronlauge bei Zimmertemperatur (H., B.). — Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 64—65°; leicht löslich in Äther, Alkohol, schwer in Wasser (H., B.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von Wasser in eine immer stärker werdende Violettfärbung übergeht (H., B.). Verd. Salzsäure spaltet Salicylsäure ab (R.). — Kaliumsalz. Löslich in Wasser (R.).

2-Acetoxy-benzoesäure, Acetylsalicylsäure, Aspirin $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf salicylsaures Natrium (Gerhardt, *A.* **87**, 162) oder Salicylsäure (v. Gilm, *A.* **112**, 181; Kraut, *A.* **150**, 10). Aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (Wohlgemuth, *C.* **1899** I, 1294) in siedendem Benzol (Kaufmann, *B.* **42**, 3482). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und etwas Camphersulfonsäure auf 150° (Reychler, *C.* **1908** I, 1042). — Nadeln (aus Wasser). F: 124,5° (Nierenstein, *B.* **40**, 917 Anm. 1), 132° (Zers.) (Erdmann, *B.* **32**, 3572), 135° (Wo.), 136—137° (Rey.). Der Schmelzpunkt der meisten Handelspräparate liegt bei 135°, das in Blättchen krystallisierende Aspirin von Bayer & Co. schmilzt bei 137° (Anselmino, Gilg, Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe, Bd. I [Berlin 1911], S. 68). Nach Madsen (*C.* **1909** I, 1258) erfolgt schon von 97° an partielle Zersetzung. Erstarrungspunkt 118—118,5° (Erdmann, *B.* **32**, 3572). Löslich in ca. 100 Tln. Wasser von 37° (Wo.), in 300 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur, in 20 Tln. Äther (Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 8), sehr wenig löslich in Benzol (Kr.). — Reagiert stark sauer; zersetzt kohlensaure Salze (Kr.). Über Anhydrisierungsprodukte der Salicylsäure, welche durch Erhitzen von Acetylsalicylsäure entstehen, vgl. Kraut, *A.* 150, 15; Hoffmann-La Roche & Co., D. R. P. 134234; *C.* **1902** II, 867; vgl. dazu auch Anschütz, *A.* **273**, 75. Acetylsalicylsäure gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Petroläther Acetylsalicylsäurechlorid (S. 86) (Bayer & Co., D. R. P. 201325; *Frdl.* **9**, 934; *C.* **1908** II, 996; An., *A.* **367**, 172). Liefert in Benzol mit Thionylchlorid oder Phosgen in Gegenwart von tertiären Basen wie Pyridin das Anhydrid der Acetylsalicylsäure (Ba. & Co., D. R. P. 201325; *Frdl.* **9**, 933; *C.* **1908** II, 996); ebenso entsteht das Anhydrid bei Verwendung von Phosphoroxychlorid, Phosphortribromid oder Phosphortrichlorid an Stelle von Thionylchlorid oder Phosgen (Ba. & Co., D. R. P. 201326; *Frdl.* **9**, 935; *C.* **1908** II, 997). Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (Kr.). Ist in saurer Lösung beständig (Kommentar z. D. A.-B., 5. Ausgabe, Bd. I, S. 69). Zerfällt aber durch heißes Barytwasser in Essigsäure und Salicylsäure (Kr.). Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht salicylsaures Ammonium (Kr.). Verseifungsgeschwindigkeit: Rath, *A.* **358**, 112.

Liefert mit Diazomethan den Acetylsalicylsäuremethylester (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 1559). — Zeigt nach 2-stdg. Einw. von künstlichem Magensaft nur geringe Spuren freier Salicylsäure; im alkal. Darmsaft war die Abspaltung von Salicylsäure in der gleichen Zeit sehr bedeutend (WO.; vgl. UTZ, *P. C. H.* **43**, 453; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen [Stuttgart 1906], S. 141). Einfluß der Acetylsalicylsäure auf die Beschaffenheit des Harns: SINGER, *C.* **1901** I, 961. Pharmakologische Wirkung bei Hunden und Kaninchen: CISTONI, LAPRESA, *C.* **1909** I, 1774. Acetylsalicylsäure dient als schmerzstillendes Mittel bei Neuralgien, Migräne usw., sowie als Ersatz der Salicylsäure (ANS., GILG). Über die therapeutische Verwendung vgl. auch FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese. 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 555. Prüfung auf Reinheit: s. Deutsches Arzneibuch; ANS., GILG. — Natriumsalz. Bezeichnung als „Hydropyrin": *C.* **1908** I, 977. *B.* Man versetzt eine Suspension von Acetylsalicylsäure in Methylalkohol mit calcinierter Soda (RICHTER, D. R. P. 218467; *C.* **1910** I, 782). — Lithiumsalz. *B.* Analog dem Natriumsalz (R.).

2-[α-Oximino-äthoxy]-benzoesäure $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Acethydroximsäure-chlorid (Bd. II, S. 188) und Natriumsalicylat in Äther (WIELAND, *B.* **40**, 1680). — Tafeln (aus Alkohol + Wasser). F: 100°. Unlöslich in Äther. Löslich in Ammoniak und Soda. — Gibt mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung.

2-Trichloracetoxy-benzoesäure, Trichloracetyl-salicylsäure $C_9H_5O_4Cl_3 = CCl_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Trichloracetylchlorid auf Salicylsäure in Gegenwart von Dimethylanilin und Benzol (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 213591; *C.* **1909** II, 1096). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 150—152°.

2-Bromacetoxy-benzoesäure, Bromacetyl-salicylsäure $C_9H_7O_4Br = CH_2Br \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bromacetylbromid auf Salicylsäure in Gegenwart von Dimethylanilin und Benzol (Ch. F. v. H., D. R. P. 212422; *C.* **1909** II, 569). — Weißes Krystallpulver (aus Benzol). F: 136—137°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Benzol, in der Wärme leichter löslich. — Gibt in reinem Zustande mit Eisenchlorid keine Färbung.

2-Tribromacetoxy-benzoesäure, Tribromacetyl-salicylsäure $C_9H_5O_4Br_3 = CBr_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Tribromacetylchlorid auf Salicylsäure in Gegenwart von Dimethylanilin und Benzol (Ch. F. v. H., D. R. P. 212422; *C.* **1909** II, 569). — Weißes Krystallpulver (aus Benzol). Schmilzt bei 170—171° unter vorherigem Erweichen.

2-[α-Brom-propionyloxy]-benzoesäure, [α-Brom-propionyl]-salicylsäure $C_{10}H_9O_4Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von α-Brom-propionylbromid auf Salicylsäure in Gegenwart von Dimethylanilin und Benzol (Ch. F. v. H., D. R. P. 212422; *C.* **1909** II, 569). — Krystalle (aus Benzol). F: 106—107°.

2-Benzoyloxy-benzoesäure, Benzoylsalicylsäure $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute neben Benzoesäure und Benzoesäurephenylester (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3361) aus Dinatriumsalicylat durch Einw. der molekularen Menge oder eines geringen Überschusses von durch Benzin, Äther oder dergl. verdünntem Benzoylchlorid bei Vermeidung höherer Temperatur (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 169247; *C.* **1906** I, 1307; LAS.-C., LÖ.; vgl. GERHARDT, *A.* **87**, 161); man zerlegt das entstandene Natriumsalz mit Essigsäure (H.-LA R.; LAS.-C., LÖ.); bei Verwendung von Dikaliumsalicylat ist die Ausbeute größer (LAS.-C., LÖ.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzin (H.-LA R.; LAS.-C., LÖ.). Beim Schmelzen über freier Flamme entsteht Benzoesäurephenylester (LAS.-C., LÖ.). Wird beim Kochen mit Alkalien (H.-LA R.) oder durch NaOH in wäßr. alkoh. Lösung oder beim Einengen ihrer Lösung in Kalkwasser (LAS.-C., LÖ.) in Benzoesäure und Salicylsäure gespalten.

Succinyldisalicylsäure, Bernsteinsäure-bis-[2-carboxy-phenylester] $C_{18}H_{14}O_8 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bernsteinsäuredichlorid auf Salicylsäure in Gegenwart von Benzol und Dimethylanilin unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 196634; *C.* **1908** I, 1347). — Weiße, geruch- und geschmacklose Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 176—178°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig. — Alkali spaltet in Bernsteinsäure und Salicylsäure.

Carbomethoxy-salicylsäure, Salicylsäure-O-carbonsäuremethylester $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure beim Schütteln mit Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Dimethylanilin in Benzol unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **42**, 218). — Blättchen (aus 4 Tln. heißem Essigester + Petroläther), Tafeln (aus 6—7 Tln. Essigester + Petroläther oder aus heißem Wasser). F: 135° (korr.) (Schäumen). Sehr leicht löslich in

kaltem Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in heißem Wasser, kaltem Chloroform, Äther, heißem Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Alkalien Salicylsäure.

Carbäthoxy-salicylsäure, Salicylsäure-O-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester auf Salicylsäure in Gegenwart von Pyridin (KNOLL, D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347).

Phenoxyessigsäure-o-carbonsäure, o-Carboxy-phenylätherglykolsäure, Phenylätherglykolsäure-o-carbonsäure, Carboxymethyläthersalicylsäure, Salicylsäure-O-essigsäure $C_9H_8O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation einer alkal., schwach erwärmten Lösung von Salicylaldehyd-O-essigsäure (Bd. VIII, S. 45) mit $KMnO_4$ (RÖSSING, *B.* 17, 2995). Der — nicht näher untersuchte — Salicylsäuremethylester-O-essigsäureäthylester entsteht neben Salicylsäure bei 14-stdg. Erwärmen von 23 g Salicylsäuremethylester und 3,5 g Natrium, gelöst in Alkohol, mit 24,5 g Chloressigsäureäthylester im Wasserbad; man verseift ihn durch Kochen mit wäßr. Natronlauge (AUWERS, HAYMANN, *B.* **27**, 2802). Durch Einw. von Chloressigsäure auf die Natriumsalze des Salicylsäureamids (S. 87) oder Salicylsäurenitrils (S. 96) und Verseifen der entstandenen Salicylsäureamid-O-essigsäure bezw. der Salicylsäurenitril-O-essigsäure mit Natronlauge (LIMPACH, D. R. P. 93110; *Frdl.* **4**, 1190). Man behandelt die Natriumverbindung des Salicylsäureanilids $NaO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1647) mit choressigsaurem Natrium und kocht das entstandene Natriumsalz der Salicylsäureanilid-O-essigsäure mit Ätzalkalien (HOFMANN Nachf., D. R. P. 110370; *Frdl.* **5**, 751; *C.* **1900** II, 461). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Benzol). F: 186—187° (Rö.), 191,5—192° (A., HAY.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Xylol, Ligroin (A., HAY.), Chloroform (Rö.), leicht löslich in siedendem Wasser, heißem Benzol, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig (A., HAY.). — $AgC_9H_7O_5$. Niederschlag. Löslich in viel Wasser (Rö.).

[α-Phenoxy-propionsäure]-o-carbonsäure, o-Carboxy-phenyläthermilchsäure, Phenyläthermilchsäure-o-carbonsäure, Salicylsäure-O-α-propionsäure $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem [(α-Phenoxy-propionsäure)-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 75) durch Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1402). — Prismen (aus Alkohol und Wasser). F: 137—139°. Schwer löslich in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig.

[α-Phenoxy-buttersäure]-o-carbonsäure, Salicylsäure-O-α-buttersäure $C_{11}H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [(α-Phenoxy-buttersäure)-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 75) durch Verseifen mit Kali in alkoh. Lösung (B., *B.* **33**, 1402). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 130°. Schwer löslich in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig.

[α-Phenoxy-isobuttersäure]-o-carbonsäure, Salicylsäure-O-α-isobuttersäure $C_{11}H_{12}O_5 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [(α-Phenoxy-isobuttersäure)-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 75) durch Verseifung mit Kali (B., *B.* **33**, 1403). — Nadeln (aus Benzol). F: 108—109°.

[α-Phenoxy-isovaleriansäure]-o-carbonsäure, Salicylsäure-O-α-isovaleriansäure $C_{12}H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [(α-Phenoxy-isovaleriansäure)-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 75) durch Kali (B., *B.* **33**, 1403). — Nadeln (aus Benzol). F: 129—130°.

Schwefelsäure-mono-[2-carboxy-phenylester], 2-Carboxy-phenylschwefelsäure $C_7H_6O_6S = HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch allmähliches Eintragen von 17 Tln. $K_2S_2O_7$ in eine Lösung von 10 Tln. Salicylsäure und 8 Tln. Ätzkali in 25 Tln. Wasser unter schwachem Erwärmen (BAUMANN, *B.* **11**, 1914). — $K_2C_7H_4O_6S$. Spieße. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Wird durch Säuren (sogar verd. Essigsäure) äußerst leicht zersetzt unter Bildung von Salicylsäure. Das trockne Salz zersetzt sich nicht bei 150°, wohl aber bei 180—190° in Kaliumsulfat und Anhydrisierungsprodukte der Salicylsäure.

Phosphorsäure-mono-[2-carboxy-phenylester], Mono-[2-carboxy-phenyl]-phosphorsäure $C_7H_7O_6P = (HO)_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Metaphosphorsäure-[2-chlorformylphenyl]-ester (S. 86) beim Stehen an feuchter Luft (COUPER, *C. r.* **46**, 1109; *A.* **109**, 372). Aus Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (S. 86) beim Stehen an feuchter Luft (COU.; CHASANOWITSCH, *B.* **20**, 1165) oder bei 24-stdg. Behandlung der Lösung in trocknem Benzol mit 3 Mol.-Gew. Wasser (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **239**, 305; vgl. A., MOORE, *A.* **239**, 317). — Warzen mit $3H_2O$ (aus Wasser) (CH.). Schmilzt wasserfrei bei

140—142° (A., E., *A.* **239**, **306**). Leicht löslich in Wasser (CH.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser rasch in Salicylsäure und Phosphorsäure (A., M., *A.* **239**, 321). — $Ag_3C_7H_4O_6P$ (CH.). — $Pb_3(C_7H_4O_6P)_2$ (CH.).

b) Derivate der Salicylsäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe bezw. durch Veränderung der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppe entstanden sind.

Salicylsäure-methylester (Gaultheriaöl, Wintergrünöl) $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *V.* s. bei Salicylsäure (S. 43). — *B.* Aus Salicylsäure und Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (SCHREINER, *A.* **197**, 17). Bei der Destillation von Salicylsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 332; *A.* **48**, 63). Aus Salicylsäure und Diazomethan (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 1558). Durch mehrtägiges Erhitzen der Natriumverbindung des Kohlensäure-monophenylesters im geschlossenen Rohr auf 110—120° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Methyljodid auf 140—150° (TIJMSTRA Bz., EGGINK, *B.* **38**, 1377). Aus Methyläthersalicylsäure bei 260—270°, neben wenig CO_2 und Anisol (TIJ. Bz., *B.* **38**, 1378; LOBRY DE BRUYN, TIJ. Bz., *R.* **23**, 390).

F: —8,3° (korr.) (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp_{730}: 217° (SCHREINER, *A.* **197**, 17); Kp_{752}: 221,1—221,4° (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122**, 561); Kp_{760}: 222,2° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1176); Kp_{760}: 224° (korr.) (KOPP, *A.* **94**, 301). D_0^0: 1,1969; D_0^{16}: 1,1819 (KOPP); D_4^4: 1,1992; D_{15}^{15}: 1,189; D_{25}^{25}: 1,1817 (PER., *Soc.* **69**, 1176); $D^{20,5}$: 1,1843 (DELFFS, *J.* **1854**, 26). In 100 ccm Wasser lösen sich bei 30° 0,074 g (GIBBS, *C.* **1909** I, 1094). Löslichkeit in Wasser bei 22°: 0,0725 $^0/_0$ (IMPENS, *C.* **1907** II, 1986). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 650; in Naphthalin: AUWERS, *B.* **28**, 2880; *Ph. Ch.* **18**, 609; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 349; in anderen organischen Verbindungen: AU., *Ph. Ch.* **30**, 300. n_α^{20}: 1,53019; n_β^{20}: 1,55212; n_γ^{20}: 1,56718 (LA., *Ann. d. Physik* **122**, 561). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 898,776 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 363). Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1118. Magnetisches Drehungsvermögen: PER., *Soc.* **69**, 1238. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311. Gibt mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung (HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 21).

Liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° Anisol und CO_2 (COLSON, *C. r.* **148**, 645). Gibt bei der Einw. von PCl_5 Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (S. 86) (COUPER, *A.* **109**, 370; vgl. KEKULÉ, *A.* **117**, 148; ANSCHÜTZ, *A.* **228**, 313). Salicylsäuremethylester liefert beim Erhitzen mit der 3—4-fachen Menge konz. wäßr. Ammoniak (CAHOURS, *A.* **48**, 64; LIMPRICHT, *A.* **98**, 258; SPILKER, *B.* **22**, 2768) oder mit 2 Tln. 36 $^0/_0$igem Ammoniak und $1^1/_2$ Tln. Methylalkohol (MC COY, *Am.* **21**, 116) im geschlossenen Rohr auf 100° Salicylsäureamid. Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in den siedenden Ester entstehen Dimethylamin und Salicylsäureamid (TINGLE, *Am.* **24**, 280) sowie 2.4.6-Tris-[2-oxyphenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868) (TINGLE, *Am.* **25**, 145, 151). Bei der Behandlung von Salicylsäuremethylester mit Brom entsteht 3.5-Dibrom-salicylsäure-methylester, neben geringen Mengen 5-Brom-salicylsäure-methylester (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 339, **341**; *A.* **52**, 328). Letzterer wird Hauptprodukt, wenn man 1 Mol.-Gew. Brom auf Salicylsäuremethylester in CS_2-Lösung unter Kühlung einwirken läßt (PERATONER, *G.* **16**, 405). Salicylsäuremethylester liefert bei der Jodierung mit einer Jod-Jodkalium-Lösung in Gegenwart von Alkali oder mit einer alkoh. Jodlösung in Gegenwart von Quecksilberoxyd 3.5-Dijodsalicylsäure-methylester (GALLINEK, COURANT, D. R. P. 94097; *Frdl.* **4**, 1104). Beim Einleiten nitroser Gase (aus $As_2O_3 + HNO_3$) entstehen 3-Nitro-salicylsäure-methylester und 5-Nitro-salicylsäure-methylester (SMITH, KNERR, *Am.* **8**, 99). Salicylsäuremethylester wird beim Eintröpfeln in Salpeterschwefelsäure unter Kühlung in 3.5-Dinitrosalicylsäure-methylester übergeführt (CAHOURS, *A.* **69**, 230). Geschwindigkeit der Verseifung von Salicylsäuremethylester durch Kalilauge: E. FISCHER, *B.* **31**, 3274, durch Natronlauge: GOLDSCHMIDT, SCHOLZ, *B.* **40**, 636; GIBBS, *Am. Soc.* **30**, 1468, durch Sodalösung: GIBBS. Salicylsäuremethylester liefert bei der Destillation mit Baryt Anisol und CO_2 (CA., *A.* **48**, 65; **74**, 298). Beim Eintragen von Natrium in auf 200° bis 220° erhitzten Salicylsäuremethylester entsteht methyläthersalicylsaures Natrium und in geringer Menge Methyläthersalicylsäuremethylester (GRAEBE, *A.* **142**, 328). Salicylsäuremethylester gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser Phosphorsäure CO_2, Dimethyläther, Phenol und Anisol (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1270). Durch Einw. von $POCl_3$ auf Salicylsäuremethylester und Destillation des Produktes entsteht das Lacton der 2'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2467) (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 296; vgl. GRAE., SCHESTAKOW, *A.* **284**, 308, 317). — Die Kaliumverbindung des Salicylsäuremethylesters liefert mit Methyljodid im geschlossenen Rohr Methyläthersalicylsäuremethylester (CA., *A.* **92**, 315; vgl. GRAE., *A.* **139**, 136); eben diesen erhält man aus der Natriumverbindung durch Destillation mit methylschwefelsaurem Natrium (GRAE., ULLMANN, *B.* **29**, 825). Behandelt man die Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters mit Chlordimethyläther,

so entsteht Methoxymethylätbersalicylsäuremethylester (S. 72) (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). Salicylsäuremetbylester giht mit Benzoylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ 5-Benzoyl-salicylsäure-methylester (Syst. No. 1417) (LIMPRICHT, *A.* **290**, 164, 166). Bei 24—30-stdg. Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Benzamid bilden sich Phenylbenzoat, Benzonitril und eine Verhindung $C_{28}H_{22}ON_4$ (s. u.) (GUARESCHI, *A.* **171**, 143). Erhitzt man Salicylsäuremetbylester mit Natriumbenzamid auf 170°, behandelt dann mit Wasser und säuert die alkal. Lösung an, so erbält man N-Benzoyl-salicylamid (EINHORN, SCHUPP, *B.* **38**, 2794) und salicylsaures Benzamid $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H + C_6H_5\cdot CO\cdot NH_2$ (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **87**, 1216). Läßt man CO_2 auf Natriumsalicylsäuremetbylester im geschlossenen Gefäß bei 150° einwirken, so entsteht als Hauptprodukt 2-Oxy-isophthalsäure-mono-methylester (Syst. No. 1140) (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 7; Cbem. Fahr. v. HEYDEN, D. R. P. 56621; *Frdl.* **3**, 828). Salicylsäuremetbylester liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit 33%iger Methylaminlösung im Einschlußrohr auf 100° Salicylsäuremethylamid (NICOLA, *C.* **1907** II, 49). Gibt beim Kocben mit Anilin Methylanilin und Phenol (TINGLE, *Am.* **24**, 58). Reagiert mit Phenylisocyanat in Gegenwart eines alkal. Katalysators unter Bildung des Carbanilsäurederivates des Salicylsäuremetbylesters $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1625) (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 86). Liefert mit Chinolin bei 180° nehen CO_2, Pbenol und viel Harz die Verbindung $C_{20}H_{22}O_2N_2 + {}^1/_2 H_2O$ (s. hei Cbinolin; Syst. No. 3077), mit Chinaldin bei 200—220° neben CO_2 und Phenol die Verhindung $C_{22}H_{20}N_2$ (s. hei Chinaldin; Syst. No. 3079) (SPADY, *B.* **41**, 2904). Bildet bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Metbylmagnesiumjodid o-Isopropenyl-phenol (Bd. VI, S. 572) (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 315). Aus Salicylsäuremethylester und Äthylmagnesiumbromid wurde Diäthyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 948) erhalten (MOUNIÉ, *Bl.* [3] **29**, 351; vgl. HOE., BAUM, D. R. P. 208962; *C.* **1909** I, 1523). Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid führt zu Diphenyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 1043) (BAEYER, DIEHL, *A.* **354**, 167).

Verhalten von Pflanzen gegen Salicylsäuremethylester: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **38** I, 694; TRUE, HUNKEL, *Bot. Zentralblatt* **76** [1898], 395.

Bestimmung von Salicylsäuremethylester nehen Salicylsäure: GIBBS, *Am. Soc.* **30**, 1465.

Salicylsäuremethylester findet als künstliches Wintergrünöl Verwendung als Riechstoff (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 523, 525).

$KC_8H_7O_3 + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus absol. Alkohol) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 334; *A.* **52**, 327). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (CA.). — $Cl_2AlC_8H_7O_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1184). — $Cl_2Zr(C_8H_7O_3)_2$. *B.* Aus Salicylsäuremetbylester und $ZrCl_4$ in absol. Alkohol (ROSENHEIM, HERTZMANN, *B.* **40**, 812). Krystalle. — $Cl_3ThC_8H_7O_3$. *B.* Aus dem Ester und $ThCl_4$ in Äther (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **35**, 451). Krystalltafeln. — $Cl_4Sb\cdot C_8H_7O_3$. *B.* Aus dem Ester und $SbCl_5$ in siedendem Chloroform (ROSENHEIM, LOEWENSTAMM, *B.* **35**, 1126). Rotgelbe Prismen. F: 135°. Löslich in Chloroform, CCl_4. Wird von Wasser zersetzt. — $C_8H_8O_3 + SbCl_5$. *B.* Aus dem Ester und $SbCl_5$ in kaltem Chloroform (R., L.). Dunkelgelbe Nadeln; färbt sich unter HCl-Ahgabe leicht tiefrot. — Methylmolyhdänsäurederivat des Salicylsäuremetbylesters $C_9H_{10}O_6Mo = CH_3\cdot O\cdot O_2Mo\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus $MoO_3 + 2H_2O$ oder Dimethylmolybdat mit Salicylsäuremetbylester in siedendem Methylalkobol (R., BERTHEIM, *Z. a. Ch.* **34**, 440). Hellgelbes Krystallpulver. — $Cl_4W(C_8H_7O_3)_2$. *B.* Aus Salicylsäuremetbylester und Wolframhexachlorid (R., L.). Tiefrote, grün schimmernde Krystalle.

Verbindung $C_{28}H_{22}ON_4$. *B.* Entstebt neben viel Phenylhenzoat hei 24—30-stdg. Erbitzen von Benzamid mit Salicylsäuremethylester oder -äthylester (GUARESCHI, *G.* **4**, 23, 25; *A.* **171**, 143, 145). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 254—256° (korr.). Äußerst wenig löslich in Wasser, Alkobol, Äther, reichlich in beißem Chloroform, unlöslich in konz. Salzsäure und in wäßr. Kalilauge. — Zerfällt beim Schmelzen mit Alkali in NH_3, Benzoesäure und Salicylsäure.

2-Methoxy-benzoesäure-methylester, Methyläthersalicylsäure-methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit überschüssigem Methyljodid und Ag_2O in Benzollösung (LANDER, *Soc.* **77**, 745). Beim Erbitzen des Dikaliumsalzes der Salicylsäure mit überscbüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (FÖLSING, *B.* **17**, 484). Aus salicylsaurem Natrium und Dimethylsulfat in Natronlauge (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2718). Bei der Destillation der Natriumverhindung des Salicylsäuremetbylesters mit metbylschwefelsaurem Natrium (GRAEBE, ULLMANN, *B.* **29**, 825). Aus der Kaliumverhindung des Salicylsäuremetbylesters beim Erhitzen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr (CAHOURS, *A.* **92**, 315; vgl. GRAE., *A.* **139**, 136). In geringer Menge nehen dem Natriumsalz der Methylätbersalicylsäure und Salicylsäure beim Erbitzen von Salicylsäuremetbylester mit Natrium (GRAE., *A.* **142**, 328). — Kp_{760}: 228° (Fö.). Dielektrizitätskonstante, elektriscbe Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 150° Methyläthersalicylsäure-amid (S. 93) (GRIMAUX, *Bl.* [2] **13**, 26). Wird durch Kocben mit Natronlauge zu Metbylätbersalicylsäure verseift (GRAE., *A.* **139**, 136). Wird durch Kalilauge viel leichter verseift als Salicylsäuremethylester (E. FISCHER, *B.* **31**,

3274). Gibt bei der Einw. von Aceton und Natrium (BLOCH, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 1998) in Äther (SA., HE.) unter Kühlung 2-Methoxy-benzoylaceton (Bd. VIII, S. 291). Liefert bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid Dimethyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 929), bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid β-[2-Methoxy-phenyl]-propylen (Bd. VI, S. 572) (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 315). Mit Phenylmagnesiumbromid entsteht 2-Methoxy-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1043) (BAEYER, DIEHL, *A.* **354**, 168).

2-Äthoxy-benzoesäure-methylester, Äthyläthersalicylsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus den Alkaliverbindungen des Salicylsäuremethylesters durch Erhitzen mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr (CAHOURS, *A.* **92**, 315; KRAUT, *A.* **150**, 2; NICOLA, *C.* **1907** II, 49). Aus Äthyläthersalicylsäure (S. 64) und Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (FÖLSING, *B.* **17**, 484). — Kp_{760}: 245° (Fö.). — Gibt beim Verseifen mit Barytwasser Äthyläthersalicylsäure (KR.). Wird durch Erhitzen mit Methylaminlösung zur Äthyläthersalicylsäure verseift (NI.).

2-Isopropyloxy-benzoesäure-methylester, Isopropyläthersalicylsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäuremethylester, Isopropyljodid und alkoh. Kali (KRAUT, *A.* **150**, 8). — Flüssig. Kp: 250°. D^{20}: 1,062. — Liefert beim Verseifen mit Kalilauge Isopropyläthersalicylsäure.

2-Isoamyloxy-benzoesäure-methylester, Isoamyläthersalicylsäure-methylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_5H_{11} \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Salicylsäuremethylesters und Isoamyljodid im geschlossenen Rohr (CAHOURS, *A.* **92**, 315). — Siedet oberhalb 300°.

2-Allyloxy-benzoesäure-methylester, Allyläthersalicylsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$[1]. *B.* Durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Allyljodid und alkoh. Kali auf 120° und mehrfache Destillation des Reaktionsproduktes (SCICHILONE, *G.* **12**, 449). — Flüssig. Kp: 245°.

2-Phenoxy-benzoesäure-methylester, Phenyläthersalicylsäure-methylester, Diphenyläther-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyläthersalicylsäure und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (GRAEBE, *B.* **21**, 503). Bei 8-stdg. Erhitzen von Phenyläthersalicylsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler (ULLMANN, ENGI, *B.* **37**, 2368). — Flüssig. Riecht nach Geranium; schmeckt bitter (ARBENZ, *A.* **257**, 79). Kp: 312° (U., E.). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid nach GRIGNARD 2-Phenoxy-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1043) (U., E.).

2-[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-benzoesäure-methylester, Pikryläthersalicylsäure-methylester, 2'.4'.6'-Trinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_9O_9N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters und Pikrylchlorid in Toluol (PURGOTTI, *G.* **26** II, 556; *C.* **1897** I, 411). — Hellgelbe Krystalle. F: ca. 139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in kaltem Benzol und in kaltem Toluol, leicht in Äther.

2-Benzyloxy-benzoesäure-methylester, Benzyläthersalicylsäure-methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters mit Benzylchlorid und Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (PERKIN, *A.* **148**, 27). — Flüssig. Siedet oberhalb 320°.

2-Methoxymethoxy-benzoesäure-methylester, Methoxymethyläthersalicylsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlordimethyläther auf die Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters in absol. Alkohol (REYCHLER, *Bl.* [4] **1**, 1197; *C.* **1908** I, 716) oder in Toluol (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681) unter Kühlung. — Farblose, nahezu geruchlose Flüssigkeit. Kp_{760}: 270° bis 273°; Kp_{12}: 154—155° (H., B., D. R. P. 209608); Kp: 284° (korr.); Kp_{20}: 156° (R.). D_4^{15}: 1,162 (R.). — Alkoh. Kali verseift zu Methoxymethyläthersalicylsäure (S. 67) (R.). Liefert mit $CH_3 \cdot MgI$ in äther. Lösung Dimethyl-[2-methoxymethoxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 929), neben Dimethyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol (H., B., D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522).

2-[α-Methoxy-äthoxy]-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylsäuremethylesters und Methyl-[α-chlor-äthyl]-äther (HOERING, BAUM, D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 147—148°. Mit den üblichen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser unlöslich. — Wird durch verd. Alkalien leicht zu Salicylsäure verseift.

Glykosido-salicylsäure-methylester, Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8 = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4776.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigten CLAISEN, EISLEB, *B.* **45**, 3163; *A.* **401**, 67, 69 Anm. 2, daß die hier aufgeführte Verbindung von SCICHILONE nicht die ihr zugeschriebene Konstitution besitzt.

2-Acetoxy-benzoesäure-methylester, Acetyl-salicylsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure und Diazomethan (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 1559). — Beim Kochen von Salicylsäuremethylester mit Essigsäureanhydrid (ERDMANN, *J. pr.* [2] **56**, 154) in Gegenwart von Camphersulfonsäure (REYCHLER, *C.* **1908** I, 1042). — Tafeln (aus Ligroin), Krystalle (aus Alkohol). F: 48,5° (E., *J. pr.* [2] **56**, 154), 49° (E., *B.* **32**, 3572), 49,5° (R.). Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser (E., *J. pr.* [2] **56**, 154).

2-Benzoyloxy-benzoesäure-methylester, Benzoyl-salicylsäure-methylester $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Salicylsäuremethylester (GERHARDT, *A. ch.* [3] **45**, 93) in Gegenwart von überschüssiger starker Natronlauge (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3363). Beim Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Benzoesäureanhydrid und wenig Camphersulfonsäure auf 180—200° (REYCHLER, *C.* **1908** I, 1042). — Prismen (aus Alkohol oder Äther oder aus Äther + Essigester). F: 82° (*C.* **1906** I, 953), 84,5° (RE.), 84—85° (ZERNIK, *C.* **1907** I, 368), 92° (L.-C., L.). Kp_{120}: 270—280°; zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck (L.-C., L.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther, löslich in 35 Tln. Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (Z.). Findet unter dem Namen „Benzosalin" therapeutische Verwendung als Antirheumaticum, Antineuralgicum (*C.* **1906** I, 953; Z.) sowie als Antipyreticum (GANZ, *C.* **1906** II, 1862). Über das therapeutische Verhalten vgl. VARANINI, *C.* **1908** I, 666.

2-Cuminoyloxy-benzoesäure-methylester, Cuminoyl-salicylsäure-methylester $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Cuminsäurechlorid und Salicylsäuremethylester (GERHARDT, *A. ch.* [3] **45**, 95). — Blättchen (aus siedendem Alkohol). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther.

Bernsteinsäure-bis-[2-carbomethoxy-phenylester], Succinyldisalicylsäure-dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester und Succinylchlorid (GERHARDT, *A. ch.* [3] **45**, 96). — Blätter (aus siedendem Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Carbomethoxy-salicylsäure-methylester, Salicylsäuremethylester-O-carbonsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf Salicylsäuremethylester (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 853). — Flüssig. Kp: 275—278°.

Carbäthoxy-salicylsäure-methylester, Salicylsäuremethylester-O-[carbonsäureäthylester] $C_{11}H_{12}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Salicylsäuremethylester (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 853). — Flüssig. Kp: 282—283°.

Salicylsäuremethylester-O-[carbonsäure-l-menthylester] $C_{19}H_{26}O_5 = C_{10}H_{19} \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester und Kohlensäure-l-menthylesterchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 206055; *C.* **1909** I, 703). — Gelbliche ölige Flüssigkeit.

Carbonat des Salicylsäure-methylesters, Carbonyldisalicylsäure-dimethylester $C_{17}H_{14}O_7 = CO(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf Salicylsäuremethylester (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 58129; *Frdl.* **3**, 851). — F: 109°.

Methylmolybdänsäure-derivat des Salicylsäure-methylesters $C_9H_{10}O_6Mo = CH_3 \cdot O \cdot O_2Mo \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ s. S. 71.

Salicylsäure-äthylester $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung der Salicylsäure (GÖTTIG, *B.* **9**, 1473; SCHREINER, *A.* **197**, 17). Durch Behandeln von Salicylsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 360; *A.* **52**, 332; BALY, *A.* **70**, 270). Aus Salicylsäure und Alkohol bei Gegenwart von Kaliumpyrosulfat oder entwässertem Kupfersulfat und kleinen Mengen konz. Schwefelsäure (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3348). Beim Durchfließenlassen einer alkoh. Salicylsäurelösung durch auf 145—150° erhitzte β-Naphthalinsulfonsäure (KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdl.* **4**, 19). Aus 1-Brom-cyclohexen-(2)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1285) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck (KÖTZ, *A.* **358**, 203). Durch Kochen von „Tetrasalicylid" (S. 62) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (SCHRÖTER, EISLEB, *A.* **367**, 166). — F: 1,3° (korr.) (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **19**, 158; **22**, 233). $Kp_{8,83}$: 101,8°; $Kp_{18,91}$: 117,8°; $Kp_{37,06}$: 132,8°; $Kp_{49,56}$: 138,6°; Kp_{760}: 231,5° (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck [Leipzig 1885], S. 84); Kp_{730}: 223° (SCHREINER); Kp_{760}: 233,5—234° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1176, 1251). D_4^4: 1,147; D_{15}^{15}: 1,1372; D_{25}^{25}: 1,13 (PER., *Soc.* **69**, 1176).) Lichtbrechung: GRAILICH, *A.* **102**, 153. Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 445, 447. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1051,748 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 364). Magnetisches Drehungsvermögen: PER., *Soc.* **69**, 1238. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption (DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311;

LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398). Ist bei gewöhnlicher Temperatur indifferent gegen gasförmiges Ammoniak (HANTZSCH, *B.* **40**, 3799). — Liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° Äthylen, CO_2, Phenol und Phenetol $C_6H_5\cdot O\cdot C_2H_5$ (COLSON, *C. r.* **148**, 644). Zerfällt bei der Destillation über Bariumoxyd in CO_2 und Phenetol (BALY, *A.* **70**, 271). Salicylsäureäthylester gibt bei der Einw. von überschüssigem Brom in trocknem Chloroform 5-Brom-salicylsäure-äthylester, wogegen seine Natriumverbindung 3.5-Dibrom-salicylsäure-äthylester liefert (FREER, *J. pr.* [2] **47**, 240, 242). Durch Einw. von $POCl_3$ auf Salicylsäure-äthylester und Destillation des Produktes wird das Lacton der 2'-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2467) erhalten (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 296; vgl. GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 308, 317). Die Umsetzung der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters mit α-Brom-propionsäureester liefert Salicylsäureäthylester-O-α-propionsäureäthylester (BISCHOFF, *B.* **33**, 1399, 1401). Salicylsäureäthylester gibt mit Benzoylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ 5-Benzoyl-salicylsäure-äthylester (Syst. No. 1417) (LIMPRICHT, *A.* **290**, 164, 166). Salicylsäure-äthylester gibt beim Erwärmen mit Benzamidin in äther.-alkoh. Lösung neben viel salicylsaurem Benzamidin 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3842) (PINNER, *B.* **23**, 2935, 3824; Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 177). Salicylsäureäthylester bleibt beim Kochen mit Anilin größtenteils unverändert; in kleiner Menge entstehen Salicylsäureanilid, Phenol und Äthylanilin (TINGLE, *Am.* **24**, 278). — Gibt mit Phenylisocyanat in Gegenwart eines alkal. Katalysators das Carbanilsäurederivat des Salicylsäureäthylesters $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1625) (MICHAEL, COBB, *A.* **363**, 87). — Pharmakologisches Verhalten: HOUGHTON, *C.* **1905** I, 1721. — $NaC_9H_9O_3$. *B.* Aus Salicylsäureäthylester und Natrium in Toluol oder mit Natronlauge in Äther (FREER). — $Cl_2Zr(C_9H_9O_3)_2$. *B.* Aus dem Ester und $ZrCl_4$ in siedendem absol. Äther (ROSENHEIM, HERTZMANN, *B.* **40**, 811). Weiß, krystallinisch. — $Cl_4SbC_9H_9O_3$. *B.* Aus dem Ester und $SbCl_5$ in siedendem Chloroform (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* **35**, 1126). Rotgelbe Prismen. F: 121°. — Äthylmolybdänsäure-derivat des Salicylsäureäthylesters $C_{11}H_{14}O_6Mo = C_2H_5\cdot O\cdot O_2Mo\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $MoO_3 + 2H_2O$ und Salicylsäureäthylester in siedendem Alkohol (ROSENHEIM, BERTHEIM, *Z. a. Ch.* **34**, 441). Weißgelbes Krystallpulver. — $HO\cdot Fe_4O(C_7H_5O_3)_8(C_9H_9O_3)$ oder $(HO)_3Fe_4(C_7H_5O_3)_8(C_9H_9O_3)$. *B.* Aus der Verbindung $HO\cdot Fe(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$ (S. 62) und Salicylsäureäthylester bei 155—160° (HOPFGARTNER, *M.* **29**, 700). Aus der Verbindung $HO\cdot Fe_4O(C_7H_5O_3)_9$ (S. 61) mit Alkohol (H.). Krystalle (aus Äther) mit Krystalläther, der bei 100° entweicht. In allen Eigenschaften, besonders den Löslichkeitsverhältnissen, der Verbindung $HO\cdot Fe_4O(C_7H_5O_3)_9$ sehr ähnlich.

2-Methoxy-benzoesäure-äthylester, Methyläthersalicylsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthersalicylsäure (S. 64) mit Alkohol und Chlorwasserstoff (GRAEBE, *A.* **139**, 141). Aus Salicylsäureäthylester mit Ätzkali und Methyljodid (CAHOURS, *A.* **92**, 315; G.) — Kp_{760}: 235° (FÖLSING, *B.* **17**, 486), 261,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1176). D_4^4: 1,1256; D_{15}^{15}: 1,1162; D_{25}^{25}: 1,1092 (P., *Soc.* **69**, 1176). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1238.

2-Äthoxy-benzoesäure-äthylester, Äthyläthersalicylsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Dikaliumverbindung der Salicylsäure, Äthyljodid und etwas Alkohol unter Druck im Wasserbad (GÖTTIG, *B.* **9**, 1475; vgl. FÖLSING, *B.* **17**, 484). Aus der Kaliumverbindung des Salicylsäureäthylesters und Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 160° (G.). — Kp_{760}: 251° (F.). D: 1,1005 (G.). Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (G.). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311.

2-Phenoxy-benzoesäure-äthylester, Phenyläthersalicylsäure-äthylester, Diphenyläther-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenyläthersalicylsäure und Alkohol durch Chlorwasserstoff (ARBENZ, *A.* **257**, 79). — Destilliert oberhalb 360°.

2-[β-(2-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{17}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Salicylsäure-[β-(2-nitro-phenoxy)-äthyl]-ester (S. 81) beim Erhitzen eines Gemenges von Salicylsäureäthylester, absol. Alkohol, Kali und [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 218) im geschlossenen Rohr auf 130° (WAGNER, *J. pr.* [2] **27**, 213). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt gegen 100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

2-[β-(4-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{17}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Salicylsäure-[β-(4-nitro-phenoxy)-äthyl]-ester (S. 81) beim Kochen der Kaliumverbindung des Salicylsäureäthylesters und [β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 232) in Alkohol (WAGNER, *J. pr.* [2] **27**, 220). — Fahlgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 81°.

Äthylenglykol-bis-[2-carbäthoxy-phenyläther], Äthylendisalicylsäure-diäthylester $C_{20}H_{22}O_6 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters mit Äthylenbromid auf 120—130° (WEDDIGE

J. pr. [2] **21**, 128). — Dicke Blättchen (aus Alkohol). F: 96—97°. — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Äthylendisalicylsäure und Alkohol.

2-Acetoxy-benzoesäure-äthylester, Acetyl-salicylsäure-äthylester (Bezeichnung als Alexipon: *C.* **1908 I**, 977) $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Salicylsäureäthylester mit einem Überschuß an Acetylchlorid unter Druck (FREER, *J. pr.* [2] **47**, 246). — Flüssig. Kp: 272° (F.).

2 - Stearoyloxy - benzoesäure - äthylester, Stearoyl - salicylsäure - äthylester $C_{27}H_{44}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Stearinsäure mit Salicylsäureäthylester mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln (SULZBERGER, SPIEGEL, D. R. P. 206056; *C.* **1909 I**, 882). — Krystallinisch. F: 48—49°.

2 - Oleinoyloxy - benzoesäure - äthylester, Oleinoyl - salicylsäure - äthylester $C_{27}H_{42}O_4 = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumoleat oder Ölsäure auf Salicylsäureäthylester in Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei 100° (SULZBERGER, SPIEGEL, D. R. P. 206056; *C.* **1909 I**, 882). — Bei 10° erstarrendes Öl. Bei gewöhnlichem Druck nicht flüchtig. Löslich in Ölen und Fetten.

2 - Benzoyloxy - benzoesäure - äthylester, Benzoyl - salicylsäure - äthylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der trocknen Natriumverhindung des Salicylsäureäthylesters und einem Überschuß von Benzoylchlorid (FREER, *J. pr.* [2] **47**, 243). Entstand einmal neben 5-Benzoyl-salicylsäure-äthylester (Syst. No. 1417) beim Erwärmen von Äthyläthersalicylsäureäthylester mit Benzoylchlorid, Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff (LIMPRICHT, *A.* **290**, 169). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 79° bis 80° (F.).

Carbomethoxy-salicylsäure-äthylester, Salicylsäureäthylester-O-[carbonsäure-methylester] $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Salicylsäureäthylester oder dessen Salzen mit Chlorameisensäuremethylester (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 853). — Flüssig. Kp: 285—290°.

Carbäthoxy-salicylsäure-äthylester, Salicylsäureäthylester-O-[carbonsäure-äthylester] $C_{12}H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Salicylsäureäthylester oder dessen Salzen mit Chlorameisensäureäthylester (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 60716; *Frdl.* **3**, 853). — Flüssig. Kp: 298—303°.

[Phenoxyessigsäure - o - carbonsäure] - diäthylester, [Phenylätherglykolsäure-o - carbonsäure] - diäthylester, Salicylsäureäthylester - O - essigsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte alkoh. Lösung der Salicylsäure-O-essigsäure (RÖSSING, *B.* **17**, 2997). — Helles Öl. Nicht destillierbar (R.). — Geht bei der Einw. von Natrium oder Natriumäthylat auf seine Benzollösung in β-Oxy-cumarilsäure-äthylester $C_6H_4{<}^{O}_{C(OH)}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2614) über (FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 1867; Höchster Farbw., D. R. P. 105200; *Frdl.* **5**, 667; *C.* **1900 I**, 495).

[(α-Phenoxy-propionsäure)-o-carbonsäure]-diäthylester, [Phenyläthermilch-säure-o-carbonsäure]-diäthylester, Salicylsäureäthylester-O-α-propionsäureäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters und α-Brom-propionsäure-äthylester bei 160° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1401). — Öl. Kp_{65}: 214—215°.

[(α-Phenoxy-buttersäure)-o-carbonsäure]-diäthylester, Salicylsäureäthylester-O-α-buttersäureäthylester $C_{15}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_2H_5)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters und α-Brom-buttersäure-äthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1402). — Öl. Kp_{17}: 199—201°.

[(α-Phenoxy-isobuttersäure)-o-carbonsäure]-diäthylester, Salicylsäureäthylester-O-α-isobuttersäureäthylester $C_{15}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters und α-Brom-isobuttersäureäthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1403). — Öl. Kp_6: 170—175°; Kp_{21}: 193°.

[(α-Phenoxy-isovaleriansäure)-o-carbonsäure]-diäthylester, Salicylsäureäthylester-O-α-isovaleriansäureäthylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylsäureäthylesters und α-Brom-isovaleriansäure-äthylester bei 160° (B., *B.* **33**, 1403). — Hellgelbes Öl. Kp_4: 185—190°.

Äthylmolybdänsäure-derivat des Salicylsäureäthylesters $C_{11}H_{14}O_6Mo = C_2H_5\cdot O\cdot O_2Mo\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. S. 74.

Salicylsäure-propylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäure, Propylalkohol und konz. Schwefelsäure (CAHOURS, *J.* **1874**, 333). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 238—240°; D^{21}: 1,021 (C.); D^{15}: 1,0985 (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**,

365). In Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löslich, wenig in Wasser. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1206,12 Cal. (St., R., H.).

Salicylsäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ oder **Salicylsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester** $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Man leitet in eine heiße gesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin 9 Stdn. Chlorwasserstoff ein (Göttig, *B.* **24**, 508; Fritsch, *B.* **24**, 776; F., D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 981; vgl. Täuber, *B.* **34**, 1769). — Säulen (aus Alkohol). F: 45° (F.), 44° (G.). D: 1,331 (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, kaum in Wasser (G.).

Salicylsäure-isobutylester $C_{11}H_{14}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Salicylsäure und Isobutylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (Stohmann, Rodatz, Herzberg, *J. pr.* [2] **36**, 365). — D^{15}: 1,069. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1366,27 Cal.

Salicylsäure-[ε-brom-n-amyl]-ester $C_{12}H_{15}O_3Br$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-pentan und Natriumsalicylat bei 150—160° (Merck, D. R. P. 192035; *C.* **1908** I, 780). — Öl. Kp_3: 193°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Salicylsäure-isoamylester $C_{12}H_{16}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Salicylsäure und Isoamylalkohol mit konz. Schwefelsäure (Tingle, *Am.* **24**, 278). Aus Salicylsäure und Isoamylalkohol mit Chlorwasserstoff (Lyonnet, *C.* **1901** I, 414). Man behandelt Salicylsäuremethylester mit PCl_5 und läßt auf das Reaktionsprodukt Isoamylalkohol einwirken (Drion, *A.* **92**, 313). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch (D.). Kp: 270° (D.); Kp_{743}: 276—277°; Kp_{15}: 151—152°; D^{15}: 1,049—1,055 (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 528). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (L.); Löslichkeit in Wasser bei 22°: 0,0039% (Impens, *C.* **1907** II, 1986). n_D^{20}: 1,505—1,507 (*Gildem.-Hoffm.*). — Findet unter dem Namen „Ulmaren" therapeutische Verwendung (Im.), als „Orchidée", „Trèfle", „Trefol" Verwendung als Riechstoff (*Gildem.-Hoffm.*).

2-Benzoyloxy-benzoesäure-isoamylester, Benzoyl-salicylsäure-isoamylester $C_{19}H_{20}O_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei Behandlung von Salicylsäureisoamylester mit Benzoylchlorid (Drion, *A.* **92**, 314). — Zähe Masse.

Salicylsäure-l-menthylester (Bezeichnung als Salimenthol: Zernik, *C.* **1907** I, 1065) $C_{17}H_{24}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus l-Menthol und Salicylsäure durch Erhitzen unter Durchleiten eines Gasstromes (CO_2, Wasserstoff usw.) (Bibus, Scheuble, D. R. P. 171453; *C.* **1906** II, 385). — Dicke, fast farblose Flüssigkeit von kaum merklichem Geruch; Kp_{15}: 190°; Kp_{10}: 175°; in Wasser unlöslich, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B., Sch.).

2-Methoxy-benzoesäure-l-menthylester, Methyläthersalicylsäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Ist triboluminescent (Tschugajew, *B.* **34**, 1822; Trautz, *Ph. Ch.* **53**, 60).

Salicylsäure-bornylester $C_{17}H_{22}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Bei Einw. von Salicylsäure auf Terpentinöl bei 130° (Tardy, *C.* **1904** II, 1043; vgl. Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 175097; *C.* **1906** II, 1589). — Krystalle. Ist triboluminescent (T.). F: 44—45°; Kp_{50}: 230—235° (T.); Kp_5: 171—173° (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 175097). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (T.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 175097). — Läßt sich mit wäßr. Alkali verseifen (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 178934; *C.* **1907** I, 198).

Salicylsäure-isobornylester $C_{17}H_{22}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Camphen und Salicylsäure (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 175097; *C.* **1906** II, 1589). Läßt sich mit wäßr. Alkali verseifen (Chem. Fabr. v. H., D. R. P. 178934; *C.* **1907** I, 198).

Salicylsäure-phenylester, Salol $C_{13}H_{10}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von trocknem Phenolnatrium (Chem. Fabr. vorm. Hofmann & Schoetensack, D. R. P. 39184; *Frdl.* 1, 240) bezw. einem Gemisch desselben mit salicylsaurem Natrium (Eckenroth, *Ar.* **224**, 928; Chem. Fabr. vorm. H. & Sch.) im Phosgenstrom. Durch Erhitzen von Salicylsäure auf etwa 210—230° (Graebe, Eichengrün, *A.* **269**, 324; Ernert, D. R. P. 62276; *Frdl.* **3**, 834). Bei der Einw. von $POCl_3$ (Seifert, *J. pr.* [2] **31**, 472; Nencki, Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 38973; *Frdl.* 1, 237) oder PCl_5 (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 38973) oder PCl_3, SO_2Cl_2 oder der sauren Sulfate der Alkalien (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 134) auf äquimolekulare Mengen Phenol und Salicylsäure (Seifert; Ch. F. v. H., D. R. P. 38973) oder deren Alkaliverbindungen (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 38973; N., Ch. F. v. H., D. R. P. 43713). Aus Salicylsäure und Phenol (Überschuß ist zu vermeiden!) in Chloroformlösung mit P_2O_5 (Bakunin, *G.* **30** II, 358). Durch Erhitzen von Disalicylid vom Schmelzpunkt 200—201° (Syst. No. 2767) mit der äquimolekularen Menge Phenol auf ca. 200° (Ein-

HORN, PFEIFFER, *B.* **34**, 2952). Aus „Tetrasalicylid" (S. 62) und Phenol bei 210° (ANSCHÜTZ, *A.* **273**, 79). Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Polysalicylid (S. 62) mit 4 Tln. Phenol auf 210—220° im Autoklaven (AN., *A.* **273**, 81; Akt-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 73452; *Frdl.* **3**, 835). Aus sog. „Salicylmetaphosphorsäure" (dargestellt aus Salicylsäure und P_2O_5 bei ca. 90°) und Phenol bei 140—150° (SCHULTZE, D. R. P. 85565; *Frdl.* **4**, 154).

Tafeln (aus Methylalkohol). Rhombisch bipyramidal (WYRUBOW, *Z. Kr.* **20**, 275; MILCH, *A.* **273**, 82; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 137). Krystallisationsgeschwindigkeit (FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152; *Ph. Ch.* **29**, 51). F: 42—42,5° (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 473), 42,5° (MIERS, ISAAC, *C.* **1907** II, 811), 43° (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38973; *Frdl.* 1, 237). Unterkühlung von Salol: DE COPPET, *A. ch.* [8] **10**, 478; MIERS, ISAAC, *C.* **1907** II, 811; $Kp_{ca. 12}$: 172—173° (AN., *A.* **273**, 83). Sehr leicht löslich in heißem Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht in Äther, unlöslich in Wasser (SEIFERT). Löslichkeit in wäßr. Alkohol von Alkoholgehalt 0—100% bei 25°: SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166. Es enthalten in 100 g gesättigter Lösung: Aceton 90,99 g (bei 30—31°), Benzol 88,57 g (bei 30—31°), Amylacetat 85,29 g (bei 30—31°), Amylalkohol 20,44 g (bei 25°), Essigsäure (99,5%ig) 63,24 g (bei 21,5°), Xylol 87,14 g (bei 32,5°), Toluol 83,62 g (bei 25°) (SEIDELL, *Am. Soc.* **29**, 1091). Löslichkeit in flüssigem CO_2: BÜCHNER, *Ph. Ch.* **54**, 678. Erstarrungskurve für Gemische von Salol und Campher: CAILLE, *C. r.* **148**, 1461. Spontane Krystallisation geschmolzener Mischungen von Salol mit Betol (S. 81): MIERS, IS. Kryoskopisches Verhalten des Salols: GARELLI, GORNI, *G.* **34** II, 101. Magnetische Doppelbrechung zwischen 50° und —17°: COTTON, MOUTON, *C. r.* **149**, 340. — Salol absorbiert etwas weniger als 1 Mol. gasförmiges NH_3 (HANTZSCH, *B.* **40**, 3800). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 473).

Salol verändert sich nicht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 240°, zerfällt aber völlig beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in CO_2, Phenol und Xanthon (Syst. No. 2467) (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 478). Leitet man Chlor in die Lösung von Salol in der 10-fachen Menge Alkohol bezw. Eisessig, so lassen sich 5-Chlor-salicylsäure-phenylester bezw. 3.5-Dichlor-salicylsäure-phenylester erhalten (CURATOLO, *G.* **28** I, 154, 155). PCl_5 liefert Salolphosphorsäure-tetrachlorid (S. 80) und, wenn die Reaktion zu heftig verläuft, daneben etwas o-Chlor-benzoesäure-phenylester (MICHAELIS, KERKHOF, *B.* **31**, 2172). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf Salol in Schwefelkohlenstoff entsteht 5-Brom-salicylsäure-phenylester (DIERBACH, *A.* **273**, 123), bei Einw. von mehr Brom auf Salol in Alkohol (ECKENROTH, WOLF, *B.* **26**, 1463) wird 3.5-Dibrom-salicylsäure-phenylester gebildet. Die Bromierung des Salols in Eisessig ergibt je nach der angewandten Brommenge 5-Brom-salicylsäure-phenylester, 3.5-Dibrom-salicylsäure-phenylester u. a. (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 210). Über die Bildung bromierter Produkte durch Einw. von überschüssigem Brom auf Salol im geschlossenen Rohr bei 120° in Gegenwart von Eisenchlorid oder etwas Jod vgl. KAU., *J. pr.* [2] **51**, 211, 212. Beim Eintragen von Salol in die 8-fache Menge eiskalten Broms entsteht 3.5-Dibrom-salicylsäure-[4-brom-phenyl]-ester (ROSENBERG, D. R. P. 94284; *Frdl.* **4**, 1187). Salol liefert bei der Behandlung mit Jod in alkoh. Lösung in Gegenwart von Quecksilberoxyd 3.5-Dijod-salicylsäure-phenylester (HERZFELD, D. R. P. 87670; *Frdl.* **4**, 1103). Durch Behandlung von Salol, gelöst in Eisessig, mit Salpetersäure (D: 1,525) unter Kühlung erhält man 5-Nitro-salicylsäure-phenylester, bei Wasserbadtemperatur 3.5-Dinitro-salicylsäure-phenylester (KNEBEL, *J. pr.* [2] **43**, 379, 383). Letzterer bildet sich auch beim Eintragen von Salol in heiße Salpetersäure (D: 1,4) (KN., *J. pr.* [2] **43**, 383). Behandelt man Salol mit einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,525) und etwas konz. Schwefelsäure, so erhält man 3.5-Dinitro-salicylsäure-[2-nitro-phenyl]-ester und 3.5-Dinitro-salicylsäure-[4-nitro-phenyl]-ester (KN., *J. pr.* [2] **43**, 385, 386). — Salol liefert beim Eintragen in kalte konz. Schwefelsäure Salicylsäure und Phenolsulfonsäure; beim Erhitzen mit der 3-fachen Menge Schwefelsäure im Wasserbad bildet sich Salicylsäure-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1588) (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 545). Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser Phosphorsäure Phenol und CO_2 (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1270). Wird von kochender Natronlauge sofort verseift, während beim Zusammenreiben mit kalter konz. Natronlauge das Natriumsalz des Salols entsteht (SEIFERT). Liefert beim Erhitzen auf 200—300° in Gegenwart von wenig Na_2CO_3 (0,5 g auf 10 g Ester) 2-Phenoxy-benzoesäure-phenylester (S. 79) (neben CO_2, Phenol, etwas Diphenyläther und sehr wenig 2-Phenoxy-benzoesäure (S. 65)), in Gegenwart von viel Na_2CO_3 2-Phenoxy-benzoesäure (neben CO_2, Phenol, etwas Diphenyläther und Diphenopyron) (FOSSE, *C. r.* **136**, 1074; *Bl.* [3] **31**, 250). — Reagiert mit Natriumäthylmercaptid unter Bildung der Natriumverbindung des Salicylsäurephenylesters (SEIFERT). Kompliziertere Phenole verdrängen das Phenyl in der Hitze glatt; so erhält man beim Erhitzen von Salol mit β-Naphthol Salicylsäure-β-naphthylester (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 549; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612). Salol gibt mit Benzoylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ 5-Benzoyl-salicylsäure-phenylester (LIMPRICHT, *A.* **290**, 168). Beim Erhitzen von Salol mit Salicylsäureamid auf 215—220° entsteht Disalicylamid (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 552; vgl. D. R. P. 111656), neben 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868) (MC CONNAN, *Soc.* **91**,

198; vgl. EINHORN, SCHMIDLIN, *B.* **35**, 3653). Beim Erhitzen mit primären und sekundären Aminen wird $O \cdot C_6H_5$ durch die basischen Radikale quantitativ ersetzt (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 547); so erhält man mit 33%iger Methylaminlösung N-Methyl-salicylamid (MC CONNAN, MARPLES, *Soc.* **91**, 194), mit Anilin Salicylanilid (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 547). Salol gibt mit Diazomethan Methyläthersalicylsäurephenylester (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 1559). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung 5-Benzolazo-salicylsäure-phenylester (Syst. No. 2143), neben 4-Oxy-azobenzol (LIMPRICHT, *A.* **263**, 229; GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3450). Gibt in alkal. Lösung mit 2 Mol.-Gew. diazotiertem p-Nitranilin außer 5-[4-Nitro-benzolazo]-salicylsäure-phenylester (Syst. No. 2143) 2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-phenol (Syst. No. 2112) (GRA., FR., *J. pr.* [2] **78**, 397). Verwendung von Salol zur Darstellung von Disazofarbstoffen der Diphenylreihe: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 59855; *Frdl.* **3**, 695.

Salol wird durch die vegetabilischen Lipasen nur in sehr geringem Maße, bezw. nahezu gar nicht gespalten (POZZI-ESCOT, *C. r.* **136**, 1146). Verhalten von Salol im Organismus: BONDZYŃSKI, HUMNICKI, *C.* **1909** I, 1103. Über das physiologische Verhalten des Salols vgl. auch DOHRN, THIELE in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1252. — Salol findet als Antisepticum Verwendung; vgl. FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 562.

Farbenreaktion von Salol mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1420; mit Eisenchlorid: SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 473. — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 396; ANSELMINO, GILG, Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1911], S. 217.

$NaC_{13}H_9O_3$. *B.* Beim Verreiben des Salicylsäurephenylesters mit kalter konz. Natronlauge (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 473). — $Cl_2Al \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1184).

Salicylsäure-[2-chlor-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Salicylsäure und 2-Chlor-phenol oder ihren Salzen bei 140° durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (PCl_5, PCl_3, $POCl_3$, $COCl_2$ usw.) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 70519; *Frdl.* **3**, 833). — F: 55°.

Salicylsäure-[3-chlor-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. F: 68° (Chem. Fabr. v. HEYDEN).

Salicylsäure-[4-chlor-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. F: 72° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2.4-dichlor-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$. F: 104° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2.6-dichlor-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$. F: 110° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2.4.6-trichlor-phenyl]-ester $C_{13}H_7O_3Cl_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_3$. F: 130° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2-brom-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_3Br = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$. F: 88° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[4-brom-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_3Br = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Br$. F: 72° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2.4-dibrom-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. F: 112° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2.6-dibrom-phenyl]-ester $C_{13}H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. F: 118° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2.4.6-tribrom-phenyl]-ester $C_{13}H_7O_3Br_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_3$. F: 133° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2-jod-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_3I = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I$. F: 90° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[4-jod-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_3I = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4I$. F: 97° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2.4.6-trijod-phenyl]-ester $C_{13}H_7O_3I_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_3$. F: 170° (Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{13}H_9O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Salicylsäure, 4-Nitro-phenol und $POCl_3$ (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 136). — F: 148°.

2-Methoxy-benzoesäure-phenylester, Methyläthersalicylsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyläthersalicylsäure (S. 64), Phenol und

$POCl_3$ (Seifert, *J. pr.* [2] **31**, 474). Aus Salol und Diazomethan (Herzig, Tichatschek, *B.* **39**, 1559). — Sechsseitige Prismen (aus absol. Alkohol). F: 59° (S.), 58—60° (H., T.). Sehr leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol (S.).

2-Phenoxy-benzoesäure-phenylester, Phenyläthersalicylsäure-phenylester, Diphenyläther-carbonsäure-(2)-phenylester $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylcarbonat oder Salicylsäurephenylester auf 200—300° in Gegenwart von wenig Na_2CO_3 (0,5 g auf 10 g Phenylcarbonat) (Fosse, *C. r.* **136**, 1074; *Bl.* [3] **31**, 252; vgl. *C. r.* **139**, 141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (Arbenz, *A.* **257**, 79). Destilliert unzersetzt; unlöslich in Wasser, reichlich löslich in den organischen Lösungsmitteln (A.). — Wird durch konz. Alkalilaugen z. T. zu 2-Phenoxy-benzoesäure (S. 65) verseift, z. T. zu Xanthon kondensiert (F., *Bl.* [3] **31**, 253).

2-Acetoxy-benzoesäure-phenylester, Acetyl-salicylsäure-phenylester, Acetylsalol $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von trocknem Salol mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (Knebel, *J. pr.* [2] **43**, 378). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 96—97° (Anschütz, *A.* **273**, 83), 97° (Kn.; *C.* **1906** I, 953), 98° (Erdmann, *B.* **32**, 3572). Kp_{11}: 197—198° (A.). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (*C.* **1906** I, 953). — Zerfällt im Darm in Phenol, Salicylsäure und Essigsäure (Zernik, *C.* **1907** I, 1065). Findet unter dem Namen „Vesipyrin" therapeutische Verwendung (*C.* **1906** I, 953; Z.).

2-Benzoyloxy-benzoesäure-phenylester, Benzoyl-salicylsäure-phenylester, Benzoylsalol $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Purgotti, Monti, *G.* **34** I, 269). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 80,5—81°.

Salicylsäurephenylester-O-[carbonsäure-l-menthylester] $C_{24}H_{28}O_5 = C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Kohlensäure-l-menthylester-chlorid (Bd. VI, S. 36) und Salol in Benzol durch allmähliche Zugabe von Pyridin unter Kühlung (Bayer & Co., D. R. P. 206055; *C.* **1909** I, 703). Aus Salicylsäurephenylester-O-[carbonsäurechlorid] (s. u.) und l-Menthol in Chloroform durch Zugabe von Chinolin (B. & Co.). Bei der Einw. von Phosgen auf eine Lösung von l-Menthol und Salol bei Gegenwart von alkal. reagierenden Substanzen (B. & Co.). — Farblose Krystalle. F: 57—58°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Salicylsäurephenylester-O-carbonsäurethymylester $C_{24}H_{22}O_5 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäurephenylester-O-[carbonsäurechlorid] und Thymol (B. & Co., D. R. P. 206055; *C.* **1909** I, 703). — Farblose Krystalle. F: 78—79°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Chlorformyl-salicylsäure-phenylester, Salicylsäurephenylester-O-[carbonsäurechlorid] $C_{14}H_9O_4Cl = ClOC\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt Phosgen in Gegenwart von Dimethylanilin oder Chinolin auf Salol einwirken (Bayer & Co., D. R. P. 118537; *C.* **1901** I, 651). — F: 90—91°. Leicht löslich in Benzol und Äther.

Salolphosphorsäure $C_{13}H_{11}O_6P = (HO)_2OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim 24-stdg. Erwärmen des Hydrats (s. u.) auf 58—60° (Michaelis, Kerkhof, *B.* **31**, 2174). — Krystalle. F: 88° (M., K.). — Wird von siedendem Wasser oder siedender 3%iger Salzsäure in Salol und Phosphorsäure zerlegt; bei der Einw. von Alkali tritt in der Kälte Verseifung zu der leicht zersetzlichen Mono-[2-carboxy-phenyl]-phosphorsäure $(HO)_2OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (S. 69) und Phenol, beim Erwärmen Spaltung in Salicylsäure, Phosphorsäure und Phenol ein (M., K.). — $LiC_{13}H_{10}O_6P$ (Solvosallithium). Amorphes Pulver. In kaltem Wasser noch leichter löslich als das Kaliumsalz; zersetzt sich beim Erhitzen der Lösung. Ist ein mildes Antisepticum, Diureticum und Antarthriticum (Kerkhof, *C.* **1901** II, 734). — $KC_{13}H_{10}O_6P$ (Solvosalkalium). Krystalle. In kaltem Wasser zu 5% löslich; zersetzt sich beim Erhitzen der Lösung (K.). — $Ag_2C_{13}H_9O_6P$. Krystallinischer Niederschlag (M., K.).

Salolphosphorsäurehydrat $C_{13}H_{13}O_7P = (HO)_4P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch vorsichtiges Zufügen von Wasser zur Benzollösung des Salolphosphorsäuredichlorids (S. 80) (M., K., *B.* **31**, 2174). — Krystalle (aus Benzol). F: 62°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Chloroform, Eisessig und heißem Benzol. — Gibt bei 24-stdg. Erhitzen auf 58—60° sowie bei längerem Stehen über konz. Schwefelsäure 1 Mol.-Gew. H_2O ab und geht hierbei in Salolphosphorsäure (s. o.) über. — $Ag_4C_{13}H_9O_7P$. Weiß, sehr lichtempfindlich.

Salolphosphorsäure-diäthylester $C_{17}H_{19}O_6P = (C_2H_5\cdot O)_2OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Digerieren von Salolphosphorsäuredichlorid (S. 80) mit trocknem Natriumäthylat in Benzol (M., K., *B.* **31**, 2177). — Öl. Kp_{13}: 105—115°.

Salolphosphorsäure-diphenylester $C_{25}H_{19}O_6P = (C_6H_5\cdot O)_2OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenolnatrium auf Salolphosphorsäuredichlorid (S. 80) in siedendem Benzol (M., K., *B.* **31**, 2177). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76—77°. Unzersetzt flüchtig.

Salolphosphorsäure-dichlorid $C_{13}H_9O_4Cl_2P = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 5-stdg. Einw. von SO_2 auf Salolphosphorsäuretetrachlorid (s. u.) bei 130—135° (M., K., *B.* **31**, 2173). — Krystalle. F: 70—71°. Kp_{13}: 125—135° (teilweise Zers.). — Beim Zufügen von Wasser zur Benzollösung entsteht Salolphosphorsäurehydrat (S. 79).

Salolphosphorsäure-tetrachlorid $C_{13}H_9O_3Cl_4P = Cl_4P \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenbringen von 1 Mol.-Gew. Salol und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 (neben etwas 2-Chlor-benzoesäure-phenylester bei zu heftiger Reaktion) (M., K., *B.* **31**, 2172). — Krystallinische Masse. Schmelzpunkt der nicht ganz rein erhaltenen Verbindung etwa 44°. Klar löslich in Wasser oder Alkali. Sehr beständig. — Liefert beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180—200° 2-Chlor-benzoesäure-phenylester. Durch 5-stdg. Einw. von SO_2 bei 130—135° entsteht Salolphosphorsäuredichlorid.

Salicylsäure-o-tolylester $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresol und Salicylsäure durch wasserentziehende Mittel (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 46756; *Frdl.* **2**, 137). — F: 35° (N., *C. r.* **108**, 254).

Salicylsäure-m-tolylester $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol und Salicylsäure durch wasserentziehende Mittel (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137). — F: 74° (N., *C. r.* **108**, 254).

Salicylsäure-p-tolylester $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresol und Salicylsäure durch wasserentziehende Mittel (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137). — F: 39° (N., *C. r.* **108**, 254).

Salicylsäure-benzylester $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylchlorid und salicylsauren Salzen bei 130—140° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 119463; *C.* **1901** I, 922). Durch 4-stdg. Erhitzen molekularer Mengen von salicylsaurem Kalium, Salicylsäure und Benzylchlorid auf 200° im geschlossenen Rohr (BACON, *C.* **1908** II, 945). — Farbloses, dickflüssiges, schwach aromatisch angenehm riechendes Öl (B.). Kp_{10}: 186—188° (B.); Kp_{26}: 208° (unkorr.) (A.-G. f. A., D. R. P. 119463). Kaum löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther; durch Alkalilauge entstehen sehr wenig lösliche Salze; beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge tritt Verseifung ein (A.-G. f. A., D. R. P. 119463). Verwendung in der Parfümerie als Fixateur: A.-G. f. A., D. R. P. 144002; *C.* **1903** II, 1040.

Salicylsäure-[3.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus asymm. o-Xylenol und Salicylsäure durch wasserentziehende Mittel (NENCKI, Ch. F. v. HEYDEN, D. R. P. 70487; *Frdl.* **3**, 832). — F: 36°.

Salicylsäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus asymm. m-Xylenol und Salicylsäure durch wasserentziehende Mittel (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 70487; *Frdl.* **3**, 832). F: 41°.

Salicylsäure-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylenol und Salicylsäure durch wasserentziehende Mittel (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 70487; *Frdl.* **3**, 832). F: 37°.

Salicylsäure-[4-tert.-butyl-phenyl]-ester $C_{17}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. F: 66—68° (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 68111; *Frdl.* **3**, 831).

Salicylsäure-thymylester $C_{17}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Flüssig (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 136).

Salicylsäure-[4-tert.-amyl-phenyl]-ester $C_{18}H_{20}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 76—78° (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 68111; *Frdl.* **3**, 831).

Salicylsäure-santalylester $C_{22}H_{28}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{15}H_{23}$. *B.* Aus Rohsantalol (Bd. VI, S. 555) durch Erhitzen mit Salol und etwas Ätznatron auf 100—200° (KNOLL & Co., D. R. P. 173240; *C.* **1906** II, 1093). — Kp_{20}: 250—260° (Zers.).

Salicylsäure-α-naphthylester $C_{17}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Salicylsäure und α-Naphthol mit wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38973, 43713; *Frdl.* **1**, 238; **2**, 136). — F: 83°.

2-Acetoxy-benzoesäure-α-naphthylester, Acetyl-salicylsäure-α-naphthylester $C_{19}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Salicylsäure-α-naphthylester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ECKENROTH, WOLF, *B.* **26**, 1468). — Nadeln. F: 91°. Leicht löslich in Alkohol.

Salicylsäure-β-naphthylester, Betol $C_{17}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Salicylsäure und β-Naphthol mit wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38973, 43713; *Frdl.* **1**, 238; **2**, 136). Aus Salol und β-Naphthol bei 180—200° (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 550). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (C.), 93° (TAMMANN, *Ph. Ch.* **29**, 64), 92° (MIERS, ISAAC, *C.* **1907** II, 811). Krystallisationsgeschwindigkeit: T., *Ph. Ch.* **29**, 63. Krystallisationsgeschwindigkeit und Krystallüberhitzung bei der Schmelzung:

T., *Ph. Ch.* **68**, 262. Unterkühlung von Betol und von Mischungen von Betol mit Salol: Mi., I. Schmelzwärme, spezifische Wärme: T., *Ph. Ch.* **29**, 64. Änderung der inneren Reibung mit der Temperatur: Cowper, *Ph. Ch.* **68**, 288. Magnetische Doppelbrechung: Cotton, Mouton, *C. r.* **149**, 340.

2-Acetoxy-benzoesäure-β-naphthylester, Acetyl-salicylsäure-β-naphthylester $C_{19}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Salicylsäure-β-naphthylester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (Eckenroth, Wolf, *B.* **26**, 1468). — Nadeln. F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Salicylsäure-[4-benzyl-phenyl]-ester $C_{20}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Benzyl-phenol (Bd. VI, S. 675) und Salicylsäure durch wasserentziehende Mittel (Nencki, Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 68111; *Frdl.* **3**, 831). — F: 102°.

Salicylsäure-[β-oxy-äthyl]-ester, Äthylenglykolmonosalicylat $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelsäure von 60° Bé auf ein Gemisch von Salicylsäure und Äthylenglykol bei gewöhnlicher Temperatur, schließlich auf dem Wasserbade (Bayer & Co., D. R. P. 164128; *C.* **1905** II, 1476). Aus salicylsaurem Natrium und Äthylenchlorhydrin im Ölbad bei 140—150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 173776; *C.* **1906** II, 934). — Krystalle. F: 37°; Kp_{12}: 169—170° (B. A. S. F.); Kp_{15}: 173° (B. & Co.). Löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser (B. A. S. F.); Löslichkeit in Wasser bei 22°: 0,968%; in Olivenöl bei 22°: ca. 16% (Impens, *C.* **1907** II, 1986). — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt (B. & Co.). — Wird unter dem Namen „Spirosal" gegen rheumatische Beschwerden verwendet (I.).

Salicylsäure-[β-(2-nitro-phenoxy)-äthyl]-ester, Äthylenglykol-[2-nitro-phenyl-äther]-salicylat $C_{15}H_{13}O_6N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben 2-[β-(2-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure-äthylester (S. 74) beim Erhitzen von Salicylsäure-äthylester und [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther mit Ätzkali in absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 130° (Wagner, *J. pr.* [2] **27**, 213, 215). — Weingelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther. — Wird von Natronlauge oder konz. Salzsäure unter Abscheidung von Salicylsäure verseift. Beim Erwärmen mit $SnCl_2$ und Salzsäure erhält man Äthylenglykol-mono-[2-amino-phenyl-äther] neben Salicylsäure.

Salicylsäure-[β-(4-nitro-phenoxy)-äthyl]-ester, Äthylenglykol-[4-nitro-phenyl-äther]-salicylat $C_{15}H_{13}O_6N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von [β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äther mit dem Kaliumsalz des Salicylsäureäthylesters in alkoh. Lösung, neben 2-[β-(4-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure-äthylester (S. 74) (Wagner, *J. pr.* [2] **27**, 221). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 131°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird von kochender Natronlauge unter Abscheidung von Salicylsäure verseift.

Äthylenglykoldisalicylat $C_{16}H_{14}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Silbersalicylat und Äthylenbromid beim gelinden Erwärmen (Gilmer, *A.* **123**, 377). — Nadeln. F: 83°. Unlöslich in Wasser und wäßr. Alkalien, leicht löslich in Alkohol.

2-Acetoxy-benzoesäure-[β-(2-nitro-phenoxy)-äthyl]-ester, Acetyl-salicylsäure-[β-(2-nitro-phenoxy)-äthyl]-ester $C_{17}H_{15}O_7N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Salicylsäure-[β-(2-nitro-phenoxy)-äthyl]-ester und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 130—140° (Wagner, *J. pr.* [2] **27**, 217). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

Salicylsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacolsalicylat $C_{14}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäure und Guajacol durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln (Nencki, Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 138). Durch Erhitzen von Disalicylid vom Schmelzpunkt 200—201° (Syst. No. 2767) mit Guajacol auf 200° (Einhorn, Pfeiffer, *B.* **34**, 2953). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 70° (E., P.), 65° (N., Ch. F. v. H.).

Salicylsäure-[2-äthoxy-phenyl]-ester, Guätholsalicylat $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Farblose Krystalle. F: 40—41°; löslich in Alkohol und Äther (Merck, *C.* **1899** I, 706).

Salicylsäure-[2-methoxy-phenylester]-O-carbonsäurebornylester $C_{25}H_{28}O_6 = C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man löst 216,5 Tle. Chlorameisensäurebornylester, erhalten aus Borneol und Phosgen in Gegenwart von Chinolin, sowie 244 Tle. Guajacolsalicylat in 2000 Tln. Benzol, versetzt mit 79 Tln. Pyridin und läßt 24 Stdn. stehen (Bayer & Co., D. R. P. 206055; *Frdl.* **9**, 945; *C.* **1909** I, 703). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Salicylsäure-[3-oxy-phenyl]-ester, Resorcinmonosalicylat $C_{13}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$[1]. *B.* Aus Salicylsäure und Resorcin beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 136). Durch Erhitzen von Salol mit der gleichmolekularen Menge Resorcin (COHN, D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612; *J. pr.* [2] **61**, 549). — F: 141° (N., Ch. F. v. H.), 137° (C., *J. pr.* [2] **61**, 551). Färbt sich mit $FeCl_3$ in Alkohol violettrot, dann braun (C., *J. pr.* [2] **61**, 551).

Salicylsäure-[3-methoxy-phenyl]-ester, Resorcin-methyläther-salicylat $C_{14}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* analog der vorhergehenden Verbindung (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 138). — Pyramiden. F: 68°.

Resorcindisalicylat $C_{20}H_{14}O_6 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Resorcin und Salicylsäure, neben Resorcinmonosalicylat (BAUMEISTER, *B.* **26**, 79). Durch Einw. von $POCl_3$ auf das auf 120° erhitzte Gemisch von 1 Mol.-Gew. Resorcin mit 2 Mol.-Gew. Salicylsäure (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38973, 43713; *Frdl.* **1**, 238; **2**, 135; B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (N., Ch. F. v. H.; B.). — Bei der Destillation entstehen Xanthon (Syst. No. 2467), das Dixanthon $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{OC}{O}{>}C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2772), 1-Oxy-xanthon und 3-Oxy-xanthon (Syst. No. 2514) (B.).

Salicylsäure-[4-oxy-phenyl]-ester, Hydrochinonmonosalicylat $C_{13}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Salol durch überschüssiges Hydrochinon bei 210—250° (COHN, *J. pr.* [2] **61**, 552; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612; *Frdl.* **6**, 1105). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 96—98°. Mit Aceton zerfließlich, sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr wenig in Benzin. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rotbraun.

Hydrochinondisalicylat $C_{20}H_{14}O_6 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Hydrochinon und 2 Mol.-Gew. Salicylsäure durch $POCl_3$ bei 120° (BAUMEISTER, *B.* **26**, 81). Aus Hydrochinon durch überschüssiges Salol bei 210—250° (COHN, *J. pr.* [2] **61**, 552; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612; *Frdl.* **6**, 1105). — Nadeln oder Blätter (aus Eisessig). F: 148° (B., *B.* **26**, 81), 150—151° (C.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Aceton und heißem Eisessig; gibt mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung (C.). — Bei der Destillation entstehen Xanthon und 2-Oxy-xanthon (B.).

Salicylsäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenolsalicylat $C_{17}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Salol und Eugenol bei 190—200° (COHN, *J. pr.* [2] **61**, 550; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612; *Frdl.* **6**, 1105). — Prismen (aus Alkohol). F: 73°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rosenroter Farbe; gibt mit $FeCl_3$ weinrote Färbung.

1.2-Disalicoyloxy-naphthalin, β-Naphthohydrochinon-disalicylat $C_{24}H_{16}O_6 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O]_2C_{10}H_6$. *B.* Aus 1.2-Dioxy-naphthalin und Salicylsäure durch wasserentziehende Mittel (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 136). — F: 137°.

Glycerinmonosalicylat, Monosalicylin $C_{10}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ oder $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure-methylester oder -äthylester mit Glycerin, mit oder ohne Zusatz einer geringen Menge Ätznatron oder eines Natriumsalzes (SORGER, D. R. P. 186111; *C.* **1907** II, 958). Man erhitzt 300 g Glycerin, 100 g Salicylsäure und 12 g 60%ige Schwefelsäure 40 Stdn. im Wasserbade, verdünnt mit dem doppelten Volum Wasser, macht mit Soda alkalisch, fügt nochmals das halbe Volum Wasser hinzu und schüttelt 4-mal mit je 150—200 ccm Äther aus (TÄUBER, *B.* **34**, 1769; D. R. P. 126311; *C.* **1901** II, 1186); die Mineralsäure kann man durch deren sauren Salze oder Ester oder durch organische Sulfonsäuren ersetzen (T., D. R. P. 127139; *C.* **1902** I, 83). — Nadeln (aus Äther). F: 76°; in kaltem Wasser zu ca. 1% löslich; in heißem Wasser leicht löslich, schwer löslich in Petroläther, ziemlich in Äther und Chloroform, leicht in Alkohol, heißem Benzol; mischbar mit Glycerin; durch Soda leicht verseifbar (T., *B.* **34**, 1770; D. R. P. 126311).

Glycerin-α.α'-distearat-β-salicylat, β-Salicylo-α.α'-distearin $C_{46}H_{80}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Salicylsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester (S. 76) und Silberstearat beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 125° (HUMNICKI,

[1] Mit dieser Verbindung identisch ist das in Bd. VIII, S. 422, No. 4 beschriebene 2.6.2'-Trioxy-benzophenon, wie KAUFFMANN, PANNWITZ (*B.* **45**, 774 Anm. 1) nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] nachweisen.

C. 1899 I, 369; BONDZYŃSKI, H., C. 1909 I, 1103). — Nädelchen (aus Alkohol), von fettähnlichem Geschmack (B., H.). Schmilzt unscharf zwischen 46—49°; in Äther, Chloroform, CS_2 und Petroläther sehr leicht löslich, ziemlich löslich in Alkohol (B., H.).

Glycerin-α.α'-dibenzoat-β-salicylat, β-Salicylo-α.α'-dibenzoin $C_{24}H_{20}O_7$ = HO·C_6H_4·CO·O·CH(CH_2·O·CO·C_6H_5)$_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Salicylsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. benzoesaurem Natrium bei 180—200° (FRITSCH, *B.* **24**, 779; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 981). — Öl.

Glycerin-β-benzoat-α.α'-disalicylat, β-Benzo-α.α'-disalicylin $C_{24}H_{20}O_8$ = (HO·C_6H_4·CO·O·CH_2)$_2$CH O·CO·C_6H_5. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. salicylsaurem Natrium bei 180—200° (FRITSCH, *B.* **24**, 779; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 981). — Nadeln (aus Äther). F: 95°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und CS_2.

Glycerintrisalicylat, Trisalicylin $C_{24}H_{20}O_9$ = HO·C_6H_4·CO·O·CH(CH_2·O·CO·C_6H_4·OH)$_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Salicylsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. salicylsaurem Natrium bei 180—200° (FRITSCH, *B.* **24**, 780; D. R. P. 58 396; *Frdl.* **3**, 981). — Nadeln (aus Äther). F: 79°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und CS_2.

Salicylsäure-[2.3- oder 2.6-dioxy-phenyl]-ester, Pyrogallolmonosalicylat $C_{13}H_{10}O_5$ = HO·C_6H_4·CO·O·C_6H_3(OH)$_2$. *B.* Aus Salicylsäure und Pyrogallol durch wasserentziehende Mittel (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 136). — F: 41°.

Salicylsäure-methoxymethylester, Methylenglykol-methyläther-salicylat $C_9H_{10}O_4$ = HO·C_6H_4·CO·O·CH_2·O·CH_3. *B.* Aus Natriumsalicylat und Chlordimethyläther in Benzol bei höchstens 40° (BAYER & Co., D. R. P. 137585; *C.* **1903** I, 112). — Fast farbloses und geruchloses Öl. Kp_{32}: 153° (B. & Co.); Kp_{42}: 162°; schwerer als Wasser; löslich in jedem Verhältnis in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und fetten Ölen (EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 1387); Löslichkeit in Wasser bei 22°: 0,0913% (IMPENS, *C.* **1907** II, 1986). Färbt sich mit $FeCl_3$ violett (EI.). — Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab (B. & Co.). Verd. Säuren spalten in Salicylsäure, Formaldehyd und Methylalkohol (B. & Co.). — Findet unter dem Namen „Mesotan" äußerlich Anwendung gegen rheumatische Zustände (EI.). Quantitative Bestimmung: LAMI, *C.* **1908** I, 305.

Salicylsäure-äthoxymethylester, Methylenglykol-äthyläther-salicylat $C_{10}H_{12}O_4$ = HO·C_6H_4·CO·O·CH_2·O·C_2H_5. *B.* analog derjenigen des Salicylsäure-methoxymethylesters. — Kp_{43}: 168—169° (B. & Co., D. R. P. 137585; *C.* **1903** I, 112).

Salicylsäure-methoxymethylester-O-[carbonsäure-l-menthylester] $C_{20}H_{28}O_6$ = $C_{10}H_{19}$·O·CO·O·C_6H_4·CO·O·CH_2·O·CH_3. *B.* Aus Salicylsäure-methoxymethylester und Kohlensäure-l-menthylester-chlorid (Bd. VI, S. 36) in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (B. & Co., D. R. P. 206055; *C.* **1909** I, 703; *Frdl.* **9**, 944). — Bräunliche ölige Flüssigkeit.

Salicylsäure-[α-methoxy-äthyl]-ester, Äthylidenglykol-methyläther-salicylat $C_{10}H_{12}O_4$ = HO·C_6H_4·CO·O·CH(CH_3)·O·CH_3. *B.* Aus Natriumsalicylat und Methyl-[α-chlor-äthyl]-äther (Bd. I, S. 606) unter Kühlung (B. & Co., D. R. P. 146849; *C.* **1903** II, 1353). — Farblose, schwach aromatisch riechende, ölige Flüssigkeit. — Zerfällt oberhalb 100° unter Abgabe von Acetaldehyd. Wasser, Alkalien und Säuren spalten in Methylalkohol, Acetaldehyd und Salicylsäure. Gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung.

Salicylsäure-[α-äthoxy-äthyl]-ester, Äthylidenglykol-äthyläther-salicylat $C_{11}H_{14}O_4$ = HO·C_6H_4·CO·O·CH(CH_3)·O·C_2H_5. *B.* Aus Kaliumsalicylat und α-Chlor-diäthyläther unter Kühlung (B. & Co., D. R. P. 146849; *C.* **1903** II, 1353). — Gelbliches, schwach aromatisch riechendes Öl.

Salicylsäure-acetonylester, Acetolsalicylat $C_{10}H_{10}O_4$ = HO·C_6H_4·CO·O·CH_2·CO·CH_3. *B.* Durch Erhitzen von salicylsaurem Natrium mit Chloraceton in Gegenwart von Alkohol im Wasserbade (FRITSCH, D. R. P. 70054; *Frdl.* **3**, 839). — Wollige Nadeln (aus Alkohol). Ist triboluminescent (VAN ECK, *P. C. H.* **48**, 616; *C.* **1907** II, 692). F: 71°; leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin, sehr wenig in heißem Wasser (F.). — Findet unter dem Namen „Salacetol" medizinische Verwendung (F.).

Salicylsäure-acetonylester-O-[carbonsäure-l-menthylester] $C_{21}H_{28}O_6$ = $C_{10}H_{19}$·O·CO·O·C_6H_4·CO·O·CH_2·CO·CH_3. *B.* Man versetzt eine Lösung von Acetolsalicylat

und Kohlensäure-l-menthylester-chlorid in Benzol mit Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 206055; *C.* **1909** I, 703; *Frdl.* **9**, 944). — Farblose Krystalle. F: 87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther.

Salicylsäure-acetonylester-O-carbonsäuresantalylester $C_{26}H_{32}O_6 = C_{15}H_{23}\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man bereitet durch Einw. von Phosgen auf Acetolsalicylat in Gegenwart von Dimethylanilin das — nicht näher beschriebene — Salicylsäure-acetonylester-O-carbonsäurechlorid, löst es zusammen mit Santalol in Chloroform und setzt Pyridin hinzu (B. & Co., D. R. P. 206055; *C.* **1909** I, 703; *Frdl.* **9**, 944). — Gelbliche sirupöse Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther. Besitzt einen schwach aromatischen Geruch und Geschmack.

Salicylsäure-[2-methoxy-4-formyl-phenyl]-ester, Vanillinsalicylat $C_{15}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen von 3 g Vanillin und 5 g Salicylsäure in Äther mit 5 g P_2O_5 (MADSEN, *Ar.* **247**, 76). — Farblose Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Petroläther. Gelb löslich in viel Kalilauge; färbt sich mit NH_3, worin es schwer löslich ist, grün. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, beim Erwärmen mit MILLONs Reagens Violettfärbung.

Oxim $C_{15}H_{13}O_5N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH{:}N\cdot OH$. Nadeln. F: 164,5° (M., *Ar.* **247**, 77).

[Äthylkohlensäure]-[carbäthoxy-salicylsäure]-anhydrid $C_{13}H_{14}O_7 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester auf 1 Mol.-Gew. Salicylsäure in Gegenwart von Pyridin (KNOLL & Co., D. R. P. 117267; *C.* **1901** I, 347; *Frdl.* **6**, 147). Beim Behandeln von Carbäthoxy-salicylsäure (S. 69) in Chloroformlösung mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Chinolin (K. & Co.). — Öl. — Wird beim Kochen mit Alkalien unter Bildung von Alkohol zersetzt.

Salicoylglykolsäure $C_9H_8O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Salicoylglykolsäure-äthylester (s. u.) durch Verseifen mit Säuren (KNOLL & Co., D. R. P. 125989; *C.* **1901** II, 1220; *Frdl.* **6**, 1109) oder mit Alkalien bei niederer Temperatur (K. & Co., D. R. P. 125988; *C.* **1901** II, 1220; *Frdl.* **6**, 1108). — Prismatische oder blättrige Krystalle (aus Chloroform oder Benzol). F: ca. 132°; Eisenchlorid gibt eine violette oder rötliche Färbung (K. & Co., D. R. P. 125988). Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren entsteht Salicylsäure (K. & Co, D. R. P. 125988). — Salze: K. & Co., D. R. P. 125988; *C.* **1901** II, 1220; *Frdl.* **6**, 1109. — $NaC_9H_7O_5$. Nadeln. F: 203°. — $Na_2C_9H_6O_5$. F: 260° (Aufschäumen). — Die Erdalkalisalze krystallisieren in Nadeln und sind relativ schwer löslich in kaltem Wasser.

Salicoylglykolsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumsalicylat und überschüssigem Chloressigsäuremethylester (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 196261; *C.* **1908** I, 1349). — F: 29°.

Salicoylglykolsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und Natriumsalicylat (SENFF, *A.* **208**, 272; Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 196261; *C.* **1908** I, 1349). — F: 39° (Ges. f. chem. Ind.). — Läßt sich durch Alkalien sowie durch Säuren verseifen (KNOLL & Co., D. R. P. 125988, 125989; *C.* **1901** II, 1220; *Frdl.* **6**, 1108, 1109).

Salicoylglykolsäure-amid $C_9H_9O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Kaliumsalicylat und Chloracetamid durch Erhitzen mit Alkohol am Rückflußkühler (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 108549; *C.* **1900** I, 1178). — Nadeln (aus Wasser). F: 142—144°. In heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Löst sich in Sodalösung ohne Entwicklung von CO_2.

Salicoylsalicylsäure $C_{14}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von sauren Kondensationsmitteln wie Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid auf Salicylsäure oder deren Salze in berechneter Menge bei niedriger Temperatur in Gegenwart von Verdünnungsmitteln wie Benzol, Toluol, Äther, Dimethylanilin, Pyridin (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 211403; *C.* **1909** II, 319). Aus den Kondensationsprodukten, welche bei der Einw. von Phosphorchloriden, Phosphorpentoxyd oder Thionylchlorid auf Salicylsäure entstehen, durch weitere Einw. von Salicylsäure (B. & Söhne, D. R. P. 214044; *C.* **1909** II, 1285). — Krystalle. Zeigt Triboluminescenz (HAAS, Dissertation [München 1905], S. 32). F: 147—148°; leicht löslich in warmem Alkohol und Äther, ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol (1 Tl. in ca. 6,5 Tln. Benzol), sehr wenig löslich in siedendem Wasser; leicht löslich in kalten wäßr. Alkalien (B. & Söhne, D. R. P. 211403). — Findet als „Diplosal" medizinische Verwendung (*C.* **1908** II, 1460).

Salicoylsalicylsäure-methylester $C_{15}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus salicylsaurem Natrium, Salicylsäuremethylester und $POCl_3$ in Benzol (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 135). — F: 86°.

Salicoylsalicylsäure-phenylester $C_{20}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von $POCl_3$ auf ein geschmolzenes Gemisch von 2 Mol.-Gew. Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. Phenol oder von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. Salol (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 135). — Öl.

[2-Acetoxy-benzoesäure]-anhydrid, [Acetylsalicylsäure]-anhydrid $C_{18}H_{14}O_7 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Aus Acetylsalicylsäure durch Einw. von Thionylchlorid oder Phosgen (BAYER & Co., D. R. P. 201325; *C.* **1908** II, 996; *Frdl.* **9**, 933) oder von Phosphoroxychlorid, Phosphortribromid oder Phosphortrichlorid (B. & Co., D. R. P. 201326; *C.* **1908** II, 997; *Frdl.* **9**, 935) in Benzol bei Gegenwart tertiärer Basen, z. B. Pyridin. Durch Behandeln von Acetylsalicylsäurechlorid mit einer tertiären Base, z. B. Picolin in Benzol und Zersetzen der entstandenen Additionsverbindung durch Wasser (B. & Co., D. R. P. 201325). Durch Einw. von Acetylsalicylsäurechlorid auf acetylsalicylsaures Natrium oder durch Einw. des Chlorids auf Acetylsalicylsäure in Toluol bei Gegenwart einer tertiären Base, z. B. Dimethylanilin (B. & Co., D. R. P. 201325). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 85°; sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich in heißem Alkohol, sehr wenig in Äther, fast unlöslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 201325).

[2-Benzoyloxy-benzoesäure]-anhydrid, [Benzoylsalicylsäure]-anhydrid $C_{28}H_{18}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf Benzoylsalicylsäure in Benzol bei Gegenwart von tertiären Basen, z. B. Chinolin (B. & Co., D. R. P. 201325; *C.* **1908** II, 996; *Frdl.* **9**, 934). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Benzoylsalicylsäure in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (B. & Co., D. R. P. 201326; *C.* **1908** II, 997; *Frdl.* **9**, 936). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107°.

[2-Cinnamoyloxy-benzoesäure]-anhydrid, [Cinnamoylsalicylsäure]-anhydrid $C_{32}H_{22}O_7 = (C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf Cinnamoylsalicylsäure in Benzol bei Gegenwart von tertiären Basen, z. B. Antipyrin (B. & Co., D. R. P. 201325; *C.* **1908** II, 996). — Weiße Krystalle. F: 114—116°.

[Carbäthoxy-salicylsäure]-anhydrid $C_{20}H_{18}O_9 = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Aus Carbäthoxy-salicylsäure (S. 69) in Benzol durch Einw. von Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Pyridin (B. & Co., D. R. P. 201325; *C.* **1908** II, 996) oder durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart einer tertiären Base, z. B. von α-Picolin (B. & Co., D. R. P. 201326; *C.* **1908** II, 997). — Nadeln. F: 64°. Löslich in Äther.

Salicylsäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester, Diäthyl-[β-salicoyloxy-äthyl]-amin $C_{13}H_{19}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Salicylsäure und β-Diäthylamino-äthylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 188571; *C.* **1907** II, 1468). Durch Erhitzen von Salicylsäure-[β-chlor-äthyl]-ester mit Diäthylamin (H. F.). Durch Erhitzen von β-Diäthylamino-äthylalkohol mit „Tetrasalicylid" (S. 62) (H. F.). — Fast farbloses Öl. — Salzsaures Salz. Weiße Krystalle (aus Aceton). F: 146°. — Stearat. Stearinähnliche halbfeste Krystallmasse, die bei 30—40° zu einer salbenartigen Masse zusammensintert.

Borsäure-salicylsäure-anhydrid, Bortrisalicylat $C_{21}H_{15}O_9B = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_3B$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Salicylsäure mit Borsäure-essigsäure-anhydrid (PICTET, GELEZNOFF, *B.* **36**, 2224). — Nadeln. F: 258—259°. Sehr wenig löslich in Benzol, sonst unlöslich. — Wird von Wasser zersetzt. Bildet mit Alkoholen unter Abspaltung von Salicylsäure Borsäureester.

2-Methoxy-benzoylchlorid, Methyläthersalicylsäure-chlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Man erhitzt Methyläthersalicylsäure mit Phosphorpentachlorid und fraktioniert das Reaktionsprodukt (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 158; vgl. ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2811). Aus Methyläthersalicylsäure und Thionylchlorid (E. FISCHER, SLIMMER, *C.* **1902** II, 216; *B.* **36**, 2585). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —15° (P., M.). Kp: 254° (unkorr.) (P., M.); Kp_{17}: 145° (korr.) (E. F., S.). — Gibt mit Ammoniumcarbonat O-Methyl-salicylamid (S. 93) (P., M.). Läßt sich mit Zinkdiäthyl in Äthyl-[2-methoxy-phenyl]-keton (Bd. VIII, S. 102) überführen (E. F., S.). Die Reaktion mit Benzol und $AlCl_3$ führt zu 2-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 155) (GRAEBE, U., *B.* **29**, 824; U., Go.).

2-Acetoxy-benzoylchlorid, Acetyl-salicylsäure-chlorid $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Behandlung von Acetylsalicylsäure mit PCl_5 (BAYER & Co., D. R. P. 201325; *C.* **1908** II, 996) in trocknem Petroläther (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 172) und Fraktionierung des Reaktionsproduktes im Vakuum. Aus Acetylsalicylsäure beim Erwärmen mit Thionylchlorid (MC CONNAN, TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1333). — Farblose Krystalle. F: 43° (AN., *A.* **367**, 172), 43—44° (B. & Co., D. R. P. 201325). Kp_{12}: 135° (AN., *A.* **367**, 172), 134,6—135° (B. & Co., D. R. P. 201325). — Durch Einw. von H_2O_2 in Gegenwart von Pyridin auf eine 0° kalte Lösung des Acetylsalicylsäurechlorids in Aceton entsteht Acetylsalicylsäureperoxyd (F: 109—110°) (UHLFELDER, VANINO, *C.* **1902** II, 1314). Bei der Behandlung der äther. Lösung von Acetylsalicylsäurechlorid mit trocknem Ammoniak wird O-Acetyl-salicylamid (S. 93) gebildet (MC C., T.). Acetylsalicylsäurechlorid liefert in äther. Lösung mit Natriummalonester unter Abspaltung von Essigester 2.4-Dioxo-chroman-carbonsäure-(3)-äthylester $C_6H_4<{CO-CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \atop O\text{——}CO}$ (Syst. No. 2620) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 102096; *C.* **1899** I, 1261; AN., *B.* **36**, 464; *A.* **367**, 174), mit Natriumcyanessigester entsteht [2-Acetoxy-benzoyl]-cyanessigsäure-äthylester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1455), mit Natriumacetessigester 2.4-Dioxo-3-acetyl-chroman (Syst. No. 2494) (A. G. f. A., D. R. P. 102746; *C.* **1899** II, 408; AN., *A.* **367**, 193).

Carbomethoxy-salicylsäure-chlorid, Salicylsäurechlorid-O-carbonsäuremethylester $C_9H_7O_4Cl = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Carbomethoxy-salicylsäure (S. 68) und PCl_5 (E. FISCHER, *B.* **42**, 219). — Schwach gelb gefärbtes Öl. $Kp_{0,1}$: 107—110°. — Gibt durch Behandlung mit Glykokoll in Gegenwart von Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern die Verbindung $C_{10}H_7O_5N$.

Verbindung $C_{10}H_7O_5N$ (Anhydrosalicylurkohlensäure). *B.* Man behandelt Carbomethoxy-salicylsäurechlorid mit Glykokoll und Natronlauge und säuert an (E. F., *B.* **42**, 221). — Platten (aus der 20-fachen Menge eines Gemisches von 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Aceton). Prismen (aus Wasser). F: 228° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester und Alkohol, ziemlich in heißem Wasser, sehr wenig in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Wird aus der Lösung in verd. kalter Soda beim sofortigen Ansäuern unverändert gefällt. Gibt mit überschüssigem Alkali Salicylursäure (S. 92). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt.

Metaphosphorigsäure-[2-chlorformyl-phenyl]-ester, [2-Chlorformyl-phenyl]-metaphosphit $C_7H_4O_3ClP = OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$[1]. *B.* Beim Erwärmen von 24 g Salicylsäure mit 50 g PCl_3 (R. ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* **239**, 303). — Durchsichtige Krystalle. F: 36—37°. Kp_{11}: 127°. Löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Wird von Wasser in Salicylsäure und phosphorige Säure zerlegt. Geht bei der Einw. der äquimolekularen Menge PCl_5 oder beim Einleiten von Chlor in Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (s. u.) über.

Metaphosphorsäure-[2-chlorformyl-phenyl]-ester, [2-Chlorformyl-phenyl]-metaphosphat $C_7H_4O_4ClP = O_2P \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Destillieren des Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorids (s. u.) (COUPER, *C. r.* **46**, 1108; *A.* **109**, 371; R. ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* **239**, 330) oder beim Erwärmen desselben mit der äquimolekularen Menge wasserfreier Oxalsäure auf 75—85° (R. ANSCHÜTZ, *A.* **228**, 317; **346**, 293). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 95°; Kp_{11}: 170—171° (R. A., *A.* **346**, 293). — Beim Stehen an feuchter Luft wird Phosphorsäure-mono-[2-carboxy-phenylester] (S. 69) gebildet (COU., *C. r.* **46**, 1109; *A.* **109**, 372).

Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid, [2-Chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_3P = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von $1^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_5 auf 1 Mol.-Gew. Salicylsäure (COUPER, *C. r.* **46**, 1108; *A.* **109**, 371; R. ANSCHÜTZ, *A.* **228**, 314; R. A., MOORE, *A.* **239**, 316; R. A., EMERY, *A.* **253**, 106). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Metaphosphorigsäure-[2-chlorformyl-phenyl]-ester oder beim Behandeln desselben mit der äquimolekularen Menge PCl_5 (R. A., E., *A.* **239**, 304). — Wasserhelle Flüssigkeit. Kp_{11}: 168° (R. A., *A.* **228**, 315). D_4^{20}: 1,55873 (R. A., E., *A.* **253**, 106). — Siedet bei rascher Destillation unter teilweiser Zersetzung und Entwicklung von Chlorwasserstoff bei 285—295°; über 300° geht eine Flüssigkeit über, aus der beim Stehen Metaphosphorsäure-[2-chlorformyl-phenyl]-ester (s. o.) auskrystallisiert (COU., *C. r.* **46**, 1107; *A.* **109**, 370, 371). Bei langsamem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck entstehen $POCl_3$, o-Chlor-benzoylchlorid, o-Chlor-benzotrichlorid und Metaphosphorsäure-[2-chlorformyl-phenyl]-ester (R. A., M., *A.* **239**, 330; vgl. DRION, *A.* **92**, 314; KEKULÉ, *A.* **117**, 148; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 184; CHASANOWITSCH, *B.* **20**, 1167). Metaphosphor-

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von L. ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 265.

säure-[2-chlorformyl-phenyl]-ester erhält man auch beim Behandeln von Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid mit wasserfreier Oxalsäure bei 75—85° (R. A., *A.* **228**, 317; **346**, 293). Beim Stehen an feuchter Luft (Cou., *C. r.* **46**, 1109; *A.* **109**, 372; Cha.) oder bei 24-stdg. Einw. von 3 Mol.-Gew. Wasser auf eine Lösung von 1 Mol.-Gew. des Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorids in trocknem Benzol wird Phosphorsäure-mono-[2-carboxy-phenylester] (S. 69) gebildet (R. A., E., *A.* **239**, 305). Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Zerlegung in HCl, H_3PO_4 und Salicylsäure (Cou., *C. r.* **46**, 1108; *A.* **109**, 371; R. A., *A.* **228**, 316). Beim Erhitzen mit $1^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 165—170° wird Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (s. u.) gebildet (R. A., M., *A.* **239**, 319; L. Anschütz, Privatmitteilung). Durch Behandeln mit Benzol und $AlCl_3$ und Verseifen des Reaktionsproduktes $C_{19}H_{15}O_4P$ (F: 224°) mit 20%iger Natronlauge bei 150—160° entsteht 2.α-Dioxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1043) (O. Schmidt, Dissertation [Heidelberg 1898], S. 16).

Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid, [2-Chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-tetrachlorid $C_7H_4O_2Cl_5P = Cl_4P\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$[1]. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-[2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid mit $1^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 165—170° (R. Anschütz, Moore, *A.* **239**, 319). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 178—179°; D_4^{20}: 1,62019 (R. A., M.). — Wird bei vorsichtiger Behandlung mit kaltem Wasser in HCl und Phosphorsäure-mono-[2-carboxy-phenylester] zerlegt (R. A., M.). Liefert mit PCl_5 bei 180° o-Chlor-benzotrichlorid (R. A., M.).

Salicylsäure-amid, Salicylamid (Bezeichnung als Salamid: Zernik, *C.* **1908 I**, 1202) $C_7H_7O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldoxim (Bd. VIII, S. 49) mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° und Behandeln des Produktes mit Natronlauge (Claisen, Stock, *B.* **24**, 138; Beckmann, *B.* **26**, 2622). Beim Behandeln von Salicylsäuremethylester (Cahours, *A. ch.* [3] **10**, 349; *A.* **48**, 64; Limpricht, *A.* **98**, 258) oder von Salicylsäureäthylester (Spilker, *B.* **22**, 2768) mit konz. wäßr. oder alkoh. Ammoniak, am besten bei 100° (Spi.). Neben Dimethylamin und 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868) beim Einleiten von trocknem Ammoniak in kochenden Salicylsäuremethylester (Tingle, *Am.* **24**, 280; **25**, 144, 151; vgl. Einhorn, Schmidlin, *B.* **35**, 3653). In geringer Menge beim Erhitzen von Carbonylsalicylamid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O-CO}{CO\cdot NH}$ (Syst. No. 4298) mit Anilin auf 200—220°, neben N.N'-Diphenyl-harnstoff (Syst. No. 1627) (Einhorn, Mettler, *B.* **35**, 3651). — *Darst.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Salicylsäuremethylester mit 2 Tln. 36%igem Ammoniak und $1^1/_2$ Tln. Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (Mc Coy, *Am.* **21**, 116).

Blättchen (aus Wasser oder Chloroform). F: 138° (Spilker, *B.* **22**, 2769), 138—139° (Claisen, Stock, *B.* **24**, 138), 139,9° (korr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290), 140° (Beckmann, *B.* **26**, 2622), 142° (Grimaux, *Bl.* [2] **13**, 25). Sublimiert in Blättchen (Limpricht, *A.* **98**, 258). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol, Äther und Chloroform: Meldrum, Turner, *Soc.* **93**, 888. Fluorescenz unter der Einw. von Radiumstrahlen: Jensen, *C.* **1907 II**, 402. Reagiert sauer (Li.). Löst sich in kohlensauren Alkalien; krystallisiert aber aus diesen Lösungen beim Konzentrieren unverändert aus (Li.). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung (Cl., Stock).

Zerfällt beim Erhitzen auf 270° in 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868), CO_2, Phenol, NH_3 und Wasser (Limpricht, *A.* **98**, 258; vgl. Grimaux, *Bl.* [2] **13**, 25; Tingle, *Am.* **25**, 144; Einhorn, Schmidlin, *B.* **35**, 3653). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung 2-Oxy-benzylalkohol (Hutchinson, *Soc.* **57**, 957; *B.* **24**, 175). Bei der Einw. von Natriumhypochlorit und überschüssiger Natronlauge auf Salicylamid wird 2-Oxo-benzoxazol-dihydrid-(2.3) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NH}>CO$ (Syst. No. 4278) gebildet (Graebe, Rostovzew, *B.* **35**, 2751). Durch Einw. von alkal. Hypobromitlösung entsteht 5.7-Dibrom-2-oxo-benzoxazol-dihydrid-(2.3) (Syst. No. 4278) (van Dam, *R.* **18**, 410; Mc Coy, *Am.* **21**, 116), neben einem bei 270° schmelzenden Isomeren (van Dam). Salicylamid gibt in warmer konz. wäßr. Lösung mit überschüssigem Bromwasser 3.5-Dibrom-salicylsäure-amid (Spilker, *B.* **22**, 2769). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Salicylamid entsteht die Verbindung $2C_7H_7O_2N+HCl$ (S. 89) (Schulerud, *J. pr.* [2] **22**, 290). Beim Erhitzen von Salicylamid im trocknen Chlorwasserstoffstrom entsteht Disalicylamid (S. 92) (Schu.). Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: Remsen,

[1]) Nach einer Privatmitteilung von L. Anschütz hat sich diese Konstitution, welche von R. Anschütz noch als zweifelhaft angesehen worden war, als die richtige erwiesen.

REID, *Am.* **21**, 328, 330, mit n-Kalilauge: E. FISCHER, *B.* **31**, 3274, mit Barytwasser: REID, *Am.* **24**, 409, 413. Durch Zusatz von $SnCl_4$ zu einer siedenden Lösung von Salicylamid in trocknem Chloroform wird die Verbindung $Cl_2Sn(C_7H_6O_2N)_2 + 2HCl$ (S. 89) gebildet (ROSENHEIM, SCHNABEL, *B.* **38**, 2780). Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd entstehen Disalicylamid (GRI., *Bl.* [2] **13**, 26; SPI., *B.* **22**, 2772; vgl. COUSIN, VOLMAR, *C. r.* **158** [1914], 950; *Bl.* [4] **15** [1914], 414) und Salicylsäurenitril (S. 96) (SPI., *B.* **22**, 2772). Durch Einw. von PCl_5 auf Salicylamid und Destillation des Reaktionsproduktes wird 2-Chlor-benzonitril erhalten (HENRY, *B.* **2**, 492).

Salicylamid liefert beim Erhitzen mit Brombenzol in Gegenwart von Natriumacetat und etwas Kupfer Salicylanilid (GOLDBERG, *B.* **39**, 1692). Dampft man 13,7 g Salicylamid und 15 g methylschwefelsaures Kalium mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in Methylalkohol zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand auf 170°, so erhält man 2-Methoxy-benzamid (MC CONNAN, TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1332). Bei der Behandlung von Salicylamid mit Äthylschwefelsäurechlorid in Gegenwart von Natronlauge entsteht Schwefelsäure-äthylester-[2-aminoformyl-phenylester] (S. 96) (BAYER & Co., D. R. P. 75456; *Frdl.* **4**, 1113). Bei der Einw. von Formaldehyd in Gegenwart von Kaliumcarbonat oder konz. Salzsäure wird N-[Oxymethyl]-salicylamid gebildet (EINHORN, D. R. P. 157355, 158088; *C.* **1905** I, 57, 573; EINHORN, SCHUPP, *A.* **343**, 252, 255), bei der Einw. von Formaldehyd in Gegenwart von Kaliumcyanid wird dagegen die Verbindung $C_{15}H_{16}O_5N_2$ (S. 89) erhalten (EIN., SCHUPP, *A.* **343**, 252, 256). Erwärmt man Salicylamid mit Benzaldehyd und einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade, so erhält man 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-metoxazin-dihydrid $C_6H_4 \langle {CO-NH \atop O-CH \cdot C_6H_5} \rangle$ (Syst. No. 4282) (KEANE, NICHOLLS, *Soc.* **91**, 266). Beim Erhitzen von Salicylamid und Benzaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat auf 140° entsteht neben dieser Verbindung anti-[N-Benzal-salicylamid] (S. 90) (TITHERLEY, *Soc.* **91**, 1425). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf eine essigsaure Lösung von Salicylamid wird N-Acetylsalicylamid erhalten (KALLE & Co., D. R. P. 177054; *C.* **1906** II, 1789). Dieses entsteht auch durch Erwärmen von 13,7 g Salicylamid mit 23,5 g Acetylchlorid auf 60° und Zersetzen des zunächst entstehenden Produktes mit Wasser (MC CONNAN, TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1334; vgl. TITH., HICKS, *Soc.* **99** [1911], 866). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Salicylamid in Pyridin bei −15° wird O-Acetyl-salicylamid gebildet (MC C., TITH., *Soc.* **89**, 1333). Salicylamid gibt mit der äquimolekularen Menge Benzoesäure in heißem Wasser eine additionelle Verbindung (S. 89) (MC C., TITH., *Soc.* **89**, 1331, 1332). Beim Erhitzen von Salicylamid mit der doppelten Menge Benzoesäureanhydrid auf ca. 110° wird O.N-Dibenzoyl-salicylamid (S. 95) gebildet (EINHORN, SCHUPP, *B.* **38**, 2797). Erwärmen von 1 g Salicylamid mit 0,8 g Benzoesäureanhydrid in Pyridinlösung führt zu N-Benzoyl-salicylamid (EIN., SCHUPP, *B.* **38**, 2795). N-Benzoyl-salicylamid entsteht auch aus äquimolekularen Mengen von Salicylamid mit Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 180° (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 139; *J.* **1856**, 502; vgl. EIN., SCHUPP, *B.* **38**, 2792) oder beim Erwärmen in Pyridinlösung (EIN., SCHUPP, *B.* **38**, 2795). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die äquimolekulare Menge Salicylamid in Pyridin bei −15° wird O-Benzoyl-salicylamid gebildet (MC C., TITH., *Soc.* **89**, 1331). 5 g Salicylamid geben mit 15 g Benzoylchlorid in 30 g Pyridin unter Eiskühlung O.N-Dibenzoyl-salicylamid (EIN., SCHUPP, *B.* **38**, 2797). Äquimolekulare Mengen Salicylamid, Benzoylchlorid und Natronlauge reagieren bei guter Kühlung unter Bildung von O.N-Dibenzoyl-salicylamid, N-Benzoyl-salicylamid und sehr wenig O-Benzoyl-salicylamid (TITH., HICKS, *Soc.* **87**, 1217). Läßt man auf 7 g Salicylamid in 77 g 12%iger Natronlauge unter Eiskühlung 21 g Benzoylchlorid einwirken, so erhält man vorwiegend O.N.N-Tribenzoylsalicylamid, neben wenig O.N-Dibenzoyl-salicylamid (EIN., SCHUPP, *B.* **38**, 2797). Bei der Behandlung von Salicylamid mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid in wäßr. Natriumcarbonatlösung kann man bei guter Kühlung als Hauptprodukt O-Benzoyl-salicylamid erhalten; daneben bildet sich O.N-Dibenzoyl-salicylamid und unter Umständen auch N-Benzoylsalicylamid (TITH., HICKS, *Soc.* **87**, 1218). Beim Schmelzen von Salicylamid mit Benzamid wird N-Benzoyl-salicylamid gebildet (GER., CHI.). Beim Erhitzen von Salicylamid mit Salol auf ca. 220° entstehen Disalicylamid (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 552; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612) und 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868) (MC CONNAN, *Soc.* **91**, 197, 198; vgl. EINHORN, SCHMIDLIN, *B.* **35**, 3653). Salicylamid gibt mit N-[Oxymethyl]-salicylamid in absol. Alkohol bei Gegenwart von etwas konz. wäßr. Salzsäure N.N'-Methylen-bis-salicylamid (EIN., SCHUPP, *A.* **343**, 257). Aus Salicylamid und Chlorameisensäureäthylester in Pyridinlösung läßt sich glatt Carbonylsalicylamid $C_6H_4 \langle {O-CO \atop CO \cdot NH} \rangle$ (Syst. No. 4298) erhalten (EIN., METTLER, *B.* **35**, 3650). Beim Erhitzen von Salicylamid mit Chlorameisensäureamylester, Diphenylcarbonat, Brenzcatechincarbonat (Syst. No. 2742), Phenylisocyanat oder Harnstoff entstehen ebenfalls kleine Mengen Carbonylsalicylamid, in letzterem Fall überwiegend 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868)

(EIN., SCHMIDLIN, *B.* **35**, 3654). Bei der Einw. von Phosgen in Gegenwart von Pyridin oder verd. Natronlauge wird Salicylsäurenitril neben kleinen Mengen Carbonylsalicylamid gebildet (EIN., METT., *B.* **35**, 3649). Läßt man zu einer Lösung von 5 g Salicylamid in 30 g Wasser und 3,1 g Piperidin vorsichtig 2,8 g 40%iges Formaldehyd tropfen, so scheidet sich N-[Piperidino-methyl]-salicylamid (Syst. No. 3038) ab (EIN., SCHUPP, *A.* **343**, 259).

Salicylamid übt auf Kalthlüter, Vögel, Kaninchen, Katzen und Hunde eine narkotische Wirkung aus (NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 456).

$2C_7H_7O_2N + HCl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Salicylamid (SCHULERUD, *J. pr.* [2] **22**, 290). Nadeln. Verliert sehr leicht die Salzsäure. — Verbindung von Salicylamid mit Benzoesäure. *B.* Aus äquimolekularen Mengen der Komponenten in heißem Wasser oder aus N-Benzoyl-salicylamid (S. 91) durch Erhitzen mit verd. Ammoniak auf 120° und Ansäuern der konz. Lösung (MC CONNAN, TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1331, 1332). Nadeln (aus Wasser). F: 108—109°. Leicht löslich in Soda unter Zersetzung.

$Cu(C_7H_6O_2N)_2$ (bei 100°). Grüne Nadeln (LIMPRICHT, *A.* **98**, 260). — $AgC_7H_6O_2N$. Grauweißer flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen schwärzt (LI.). — $Ca(C_7H_6O_2N)_2$ (bei 100°). Warzenförmige Krystalle. Sehr leicht löslich (LI.). — $Sr(C_7H_6O_2N)_2$ (bei 100°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (LI.). — $Cl_2Sn(C_7H_6O_2N)_2 + 2HCl$. *B.* Durch Zusatz von $SnCl_4$ zu einer siedenden Lösung von Salicylamid in trocknem Chloroform (ROSENHEIM, SCHNABEL, *B.* **38**, 2780). Krystalle.

Verbindung $C_{15}H_{16}O_5N_2 = 2HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2 + CH_2O$ oder $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH + HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 g Salicylamid und 2 g Formaldehyd mit einer Lösung von 0,5 g Kaliumcyanid in 3 ccm Wasser (EINHORN, SCHUPP, *A.* **343**, 256). — Prismatische Nädelchen (aus Wasser). F: 114—116°. Löslich in Alkalien und Soda. — Zersetzt sich in wäßr. oder alkoh. Lösung bei kurzem Erwärmen unter Bildung von N-Oxymethyl-salicylamid; bei längerem Erwärmen entstehen Formaldehyd und Salicylamid.

N-Methyl-salicylamid $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit wäßr. 33%iger Methylaminlösung im geschlossenen Rohr bei 100° (NICOLA, *C.* **1907** II, 49). Beim Schütteln von Salol mit 33%iger wäßr. Methylaminlösung (MC CONNAN, MARPLES, *Soc.* **91**, 194). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 89° (MC CO., M.), 91° (N.). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich in siedendem Wasser (N.), leicht in Alkohol und Äther (N.), Benzol und $CHCl_3$ (MC CO., M.). — Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett und zersetzt sich mit KOH in Methylamin und Kaliumsalicylat (N.). Mit Benzoylchlorid in Pyridin bei —15° entsteht N-Methyl-O-benzoyl-salicylamid (S. 94) (MC C., M.).

N-Äthyl-salicylamid $C_9H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus O.N-Carbonyl-N-äthyl-salicylamid $C_6H_4<\begin{smallmatrix} O - CO \\ CO \cdot N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4298) und wäßr. Ammoniak bei 120—130° (BOOISCH, Dissertation [Rostock 1889], S. 22). — Nadeln (aus Wasser). F: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung. — Wird beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge in Salicylsäure und Äthylamin zerlegt.

N-[β.γ-Dibrom-propyl]-salicylamid $C_{10}H_{11}O_2NBr_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-Allyl-salicylamid (s. u.) und Brom in Chloroform (DIELS, BECCARD, *B.* **39**, 4128). — Nadeln (aus heißem absol. Alkohol + Essigester). F: 187° (korr.). Kaum löslich in Petroläther, Chloroform, Benzol, leicht in heißem Alkohol. — Zersetzt sich beim Lösen in heißem Methylalkohol oder Äthylalkohol.

N-Allyl-salicylamid $C_{10}H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Salicylsäure und Allylsenföl bei 140° (DIELS, BECCARD, *B.* **39**, 4127). — Nadeln (aus Petroläther). F: 52° (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Petroläther und heißem Wasser, sonst leicht löslich; löslich in Soda und Alkalien. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100° entsteht 5-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-oxazol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 4222). Bei der Einw. von Brom in Chloroform wird N-[β.γ-Dibrom-propyl]-salicylamid gebildet.

N-Benzyl-salicylamid $C_{14}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von O.N-Carbonyl-N-benzyl-salicylamid $C_6H_4<\begin{smallmatrix} O - CO \\ CO \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4298) mit konz. wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° (BOGISCH, Dissertation [Rostock 1889], S. 24). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137° (korr.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Wird beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge zu Salicylsäure und Benzylamin verseift.

N-Oxymethyl-salicylamid, N-Methylol-salicylamid $C_8H_9O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Salicylamid mit Formaldehyd in Gegenwart von Kaliumcarbonatlösung oder konz. Salzsäure (EINHORN, D. R. P. 157355, 158088; *C.* **1905** I, 57, 573; E., SCHUPP, *A.* **343**, 255). — Nadeln (aus Wasser). F: 126—128° (E., SCH.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln; löslich in Alkalien (E., SCH.). — Spaltet sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Kochen der wäßr. Lösung (E., SCH.) oder beim Kochen mit Natronlauge (E., D. R. P. 157355) wieder in Salicylamid und Formaldehyd. Bei der Einw. von Salicylamid bezw. Benzamid in Gegenwart von alkoh. Salzsäure entsteht Bis-salicoylamino-methan bezw. Benzamino-salicoylamino-methan (E., SCH.). Beim Schütteln der Lösung in Natronlauge mit Benzoylchlorid entsteht Bis-[(benzoyl-salicoyl-amino)-methyl]-äther (?) (S. 92) (E., SCH.). Kondensiert sich in Gegenwart von Salzsäure mit Phenolen, z. B. mit Thymol zu der Verbindung $HO\cdot C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 1855) (E., SCH.).

N-Benzaminomethyl-salicylamid, Benzamino-salicoylamino-methan $C_{15}H_{14}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 g N-Oxymethyl-salicylamid und 0,9 g Benzamid in Alkohol mit 2 ccm alkoh. Salzsäure (E., SCH., *A.* **343**, 258). — Prismatische Nädelchen (aus Äther oder verd. Aceton). Schmilzt bei 151—153° (nach vorherigem Sintern). Löslich in Alkali und Soda. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

N.N'-Methylen-bis-salicylamid, Bis-salicoylamino-methan $C_{15}H_{14}O_4N_2 = (HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH)_2CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1,25 g N-Oxymethyl-salicylamid und 1 g Salicylamid mit 10 ccm absol. Alkohol und 10 Tropfen konz. Salzsäure (EINHORN, SCHUPP, *A.* **343**, 257). — Nadeln (aus Aceton und Wasser). F: 195—197°. Löslich in Alkali. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Bei der Einw. der berechneten Menge Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung entsteht N.N'-Methylen-bis-[O-benzoyl-salicylamid] (S. 94).

anti-[N-Benzal-salicylamid] $C_{14}H_{11}O_2N = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N \\ C_6H_5\cdot CH \end{matrix}$. *B.* Man erhitzt ein inniges Gemisch von Salicylamid, Benzaldehyd und Natriumacetat auf 140—150° (TITHERLEY, *Soc.* **91**, 1427). — Amorphes Pulver. Schmilzt bei 170—190°. Unlöslich in Wasser, Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, leicht in wäßr. Natronlauge. Gibt in Alkohol oder Aceton mit $FeCl_3$ eine tiefrote Färbung. — Wird beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat oder Benzaldehyd nicht verändert. Ist bei 140° gegen Salzsäure beständig. Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes reduziert $KMnO_4$ und wird beim Kochen mit überschüssigem Alkali in die Komponenten zerlegt. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder mit Benzoesäureanhydrid in Pyridin bei 50° wird N-Benzal-O-benzoyl-salicylamid (S. 94) gebildet.

syn-[N-Benzal-salicylamid] $C_{14}H_{11}O_2N = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N \\ HC\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-metoxazin-dihydrid $C_6H_4\begin{matrix} CO\cdot NH \\ O—CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4282) in Pyridin mit 50%iger wäßr. Kalilauge; scheidet sich beim Ansäuern in amorpher Form als eine zwischen 140° und 167° schmelzende, weiße Masse ab; diese geht beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig in die krystallinische Form über (TITHERLEY, *Soc.* **91**, 1429). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in wäßr.-alkoh. Natronlauge. Gibt in Acetonlösung mit alkoh. Eisenchlorid eine rote Färbung. — Geht beim Schmelzen wieder in das 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-metoxazin-dihydrid über. Die amorphe Form liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge die Verbindung $C_{35}H_{26}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 187°, mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid in Pyridin entsteht daneben die Verbindung $C_{35}H_{26}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 167° (s. u.). Die krystallinische Form gibt mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid in Pyridin nur die Verbindung $C_{35}H_{26}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 167°.

Verbindung $C_{35}H_{26}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 187°. *B.* Aus dem amorphen syn-[N-Benzal-salicylamid] mit Benzoylchlorid und Natronlauge (T., *Soc.* **91**, 1431). Aus dem amorphen syn-[N-Benzal-salicylamid] in Pyridin mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid, neben der Verbindung $C_{35}H_{26}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 167° (T.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{35}H_{26}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 167°. *B.* Aus dem amorphen syn-[N-Benzal-salicylamid] in Pyridin mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid, neben der Verbindung $C_{35}H_{26}O_5N_2$ vom Schmelzpunkt 187° (T., *Soc.* **91**, 1432). Bei der Behandlung des krystallinischen syn-[N-Benzal-salicylamids] mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid in Pyridin (T.). — Prismen (aus Alkohol). F: 167°. In Alkohol leichter löslich als die bei 187° schmelzende Verbindung.

Salicoylaminoacetaldehyd, 2-Oxy-hippuraldehyd $C_9H_9O_3N$ = HO·C_6H_4·CO·NH·CH_2·CHO. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 2-stdg. Stehen von 1 Tl. Salicoylaminoacetaldehyd-diäthylacetal (s. u.), gelöst in 6 Tln. stark gekühlter Salzsäure (D: 1,19) (HELLER, *B.* **27**, 3102). — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol). — $C_9H_9O_3N$ + HCl. Tafeln. Schmilzt gegen 150° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salicoylaminoacetaldehyd-diäthylacetal, N-Acetalyl-salicylamid $C_{13}H_{19}O_4N$ = HO·C_6H_4·CO·NH·CH_2·CH(O·C_2H_5)$_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Salicylsäuremethylester mit 1 Tl. Amino-acetal auf 120° (H., *B.* **27**, 3101). — Schwach gelb gefärbte Blättchen (aus Ligroin). F: 54°. — Gibt beim Stehen in 6 Tln. stark gekühlter Salzsäure (D: 1,19) das Hydrochlorid des 2-Oxy-hippuraldehyds (s. o.).

N-Acetyl-salicylamid, N-Salicoyl-acetamid $C_9H_9O_3N$ = HO·C_6H_4·CO·NH·CO·CH_3. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Salicylamid in essigsaurer Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 177054; *C.* **1906** II, 1789). Durch Erwärmen von 13,7 g Salicylamid mit 23,5 g Acetylchlorid auf 60° und Zersetzen des zunächst entstehenden Reaktionsproduktes durch kaltes Wasser (MC CONNAN, TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1334; vgl. T., HICKS, *Soc.* **99** [1911], 866). Aus O-Acetyl-salicylamid (S. 93) beim Schmelzen oder beim Lösen in verd. Ammoniak oder in Pyridin (MC C., T.). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 143—144° (K. & Co.), 148° (MC C., T.). Schwer löslich in Äther (K. & Co.; MC C., T.) und kaltem Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, in heißem Benzol, Chloroform (MC C., T.) und in Essigsäure (K. & Co.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrombenzol: AUWERS, *B.* **40**, 3509. Natriumhydroxyd löst mit schnell verschwindender, gelber Farbe unter Zersetzung in Salicylamid und Essigsäure (MC C., T.). Einw. von Chlorwasserstoff: MC C., T.; vgl. T., HICKS, *Soc.* **99** [1911], 866. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin bei —15° entsteht N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid (S. 94) (MC C., T.). — $AgC_9H_8O_3N$ + $C_9H_9O_3N$. Hellgelber Niederschlag (aus verd. Ammoniak). Zersetzt sich bei 140°; schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme (MC C., T.).

N-Benzoyl-salicylamid, N-Salicoyl-benzamid $C_{14}H_{11}O_3N$ = HO·C_6H_4·CO·NH·CO·C_6H_5. Zur Konstitution vgl. EINHORN, SCHUPP, *B.* **38**, 2792; AUWERS, *B.* **38**, 3256; *B.* **40**, 3506; MC CONNAN, TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1320. — *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit Benzamidnatrium auf 170° (E., SCH., *B.* **38**, 2795; vgl. T., *Soc.* **81**, 1520; T., HICKS, *Soc.* **87**, 1216). Durch Schmelzen äquivalenter Mengen von Salicylamid und Benzamid (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 140; *J.* **1856**, 502). Durch Erhitzen von Salicylamid mit Benzoylchlorid auf 180° (G., CH.). Aus Salicylamid und Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid beim Erwärmen in Pyridinlösung (E., SCH.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Salicylamid in wäßr. alkal. Lösung namentlich bei Alkaliüberschuß, neben O.N-Dibenzoyl-salicylamid (S. 95) (T., H., *Soc.* **87**, 1219; vgl. AU., *B.* **38**, 3256). Aus O-Benzoyl-salicylamid (S. 94) bei kurzem Kochen mit 50 Tln. Wasser (MC C., T., *Soc.* **89**, 1331). Durch Oxydation von 4-Oxo-2-phenyl-5.6-benzo-metoxazin-dihydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot NH}{O-CH\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4282) in konz. Schwefelsäure mit CrO_3 in Eisessig (T., *Soc.* **91**, 1426). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol oder Eisessig). F: ca. 200° (G., CH.), 200—202° (E., SCH.), 208° (T., H.; T., *Soc.* **91**, 1426). Unlöslich in Benzol und Petroläther (T., H.), wenig löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, fast gar nicht in Äther (G., CH.), sehr leicht in heißem Eisessig und in Pyridin (T., H.). Löslich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe (G., CH.; LIMPRICHT, *A.* **99**, 249; T., H.; E., SCH.). Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ gelbrot (E., SCH.; vgl. dagegen T., H.). — Liefert durch Erhitzen mit verd. Ammoniak auf 120° und Ansäuern der konz. Lösung eine Verbindung von Salicylamid mit Benzoesäure (S. 89) (MC C., T.). Mit $POCl_3$ entsteht 2-Benzoyloxy-benzonitril (S. 97) (AU., *B.* **40**, 3511). Wird durch Alkalien sehr leicht in Benzoesäure und Salicylamid gespalten (L.; E., SCH.). — Das Silbersalz liefert mit Methyljodid in Benzol O-Methyl-N-benzoyl-salicylamid (S. 93) (MC C., T.). Verwandelt sich beim Kochen mit Eisessig in O-Benzoyl-salicylamid (S. 94), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid (S. 94) (MC C., T.). Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin entsteht bei 0° O-Acetyl-N-benzoyl-salicylamid (S. 94), bei der Einw. von Acetylchlorid in Pyridin bei 0° dagegen N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid (MC C., T.). Bei weiterer Benzoylierung entsteht je nach den Bedingungen O.N-Dibenzoyl-salicylamid (S. 95) (T., H.; E., SCH.) oder O.N.N-Tribenzoyl-salicylamid (S. 95) (T., H.). 1 g N-Benzoyl-salicylamid gibt in alkoh. Suspension mit 0,25 g Piperidin die Verbindung $2C_{14}H_{11}O_3N + C_5H_{11}N$, mit 0,5 g Piperidin die Verbindung $C_{14}H_{11}O_3N + C_5H_{11}N$ (Syst. No. 3038) (E., SCH.). Bei Einw. von Diazomethan erhält man O-Methyl-N-benzoyl-salicylamid (MC C., T.). — $NaC_{14}H_{10}O_3N + C_{14}H_{11}O_3N$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser (E., SCH.). — $AgC_{14}H_{10}O_3N$. Gelber Niederschlag (L.). — Strontiumsalz. Krystalle (L.).

Bis-[(benzoyl-salicoyl-amino)-methyl]-äther (?) $C_{30}H_{24}O_7N_2$ = $[HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2]_2O$ (?). *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf N-Oxymethyl-salicylamid (S. 90) in Wasser oder Pyridin (EINHORN, SCHUPP, *A.* **343**, 254, 260). — Prismatische Nädelchen (aus Alkohol). F: 184—185°. Sehr wenig löslich in Äther und Benzol, sonst löslich. Löslich in Alkali und Soda unter Gelbfärbung. $FeCl_3$ gibt mit der alkoh. Lösung gelbrote Färbung.

N-Cuminoyl-salicylamid, N-Salicoyl-cuminamid $C_{17}H_{17}O_3N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. EINHORN, SCHUPP, *B.* **38**, 2792. — *B.* Aus Salicylamid und Cuminoylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 141; *J.* **1856**, 502). — Nadeln. F: ca. 200°; wenig löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser; schwer löslich in Ammoniak; verhält sich analog dem N-Benzoyl-salicylamid (G., CH.).

N-Salicoyl-thioharnstoff $C_8H_8O_2N_2S$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus (nicht rein erhaltenem) Salicoylthiocarbimid (s. u.) und wäßr. Ammoniak (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 315). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt gegen 182° unter teilweiser Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Äther, löslich in 15 Tln. kochendem Alkohol. — Wird beim Erwärmen mit Wasser auf 160° in CO_2, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Salicylsäure gespalten.

Salicoylisothiocyanat, Salicoylthiocarbimid $C_8H_5O_2NS$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N\colon CS$. *B.* Wurde nur in unreinem Zustande beim Behandeln von Rhodanblei mit dem Produkt der Einw. von PCl_5 auf Salicylsäure erhalten (MIQUEL, *A. ch.* [5] **11**, 304). — Brauner Sirup. Nicht unzersetzt flüchtig. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in COS und Salicylamid. Verbindet sich mit Ammoniak zu N-Salicoylthioharnstoff (s. o.), mit Anilin zu N-Phenyl-N'-salicoyl-thioharnstoff (Syst. No. 1637).

Salicoyl-aminoessigsäure, Salicoylglycin, 2-Oxy-hippursäure, Salicylursäure $C_9H_9O_4N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Salicylsäure geht, innerlich eingenommen, zum Teil als Salicylursäure in den Harn über; man schüttelt den eingedampften Harn mit Äther aus und erhitzt den Rückstand der äther. Lösung im Luftstrom auf 140—150°, um beigemengte Salicylsäure zu verflüchtigen (BERTAGNINI, *A.* **97**, 249). Aus Salicylsäurechlorid-O-carbonsäuremethylester (S. 86) und Glykokoll in Gegenwart von n-Natronlauge; man läßt das Reaktionsgemisch nach Zusatz von konz. Natronlauge einige Zeit stehen (E. FISCHER, *B.* **42**, 221). Durch Behandlung des Salicylsäurechlorid-O-carbonsäuremethylesters mit Glykokollester in Äther und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (E. F.). Durch Behandlung von Salicylsäureazid (S. 100) mit einer gekühlten Lösung von Glykokoll in n-Natronlauge, neben einer bei 230—231° schmelzenden Verbindung (BONDI, *H.* **52**, 172). Durch Erhitzen von Carbonylsalicylursäure $C_6H_4{<}^{O-CO}_{CO\cdot N\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 4298) mit konz. wäßr. Ammoniak im Bombenrohr auf 100° (BOGISCH, Dissertation [Rostock 1889], S. 28). — Nadeln (aus Wasser oder aus Alkohol + Benzol) von bitterem Geschmack (BE.). Wird beim Reiben elektrisch (BON.). Schmilzt bei 160° (BE.), 164° (korr.) (BOG.), 170—172° (nach vorherigem Sintern bei 165°) (BON.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Aceton, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther, Chloroform und Äther (BON.). Reagiert stark sauer (BE.). Färbt sich mit Eisenchlorid violett (BE.). — Zersetzt sich von 170° an unter Verflüchtigung von Salicylsäure (BE.). Geht beim Erhitzen mit Wasser in eine bei 230—231° schmelzende Verbindung über (BON.). Wird von starker Salzsäure oder von Natronlauge in Glycin und Salicylsäure zerlegt (BE.; BOG.). Beim Kochen mit Barytwasser tritt nur langsam Zersetzung ein (BE.). — $AgC_9H_8O_4N$. Nadeln (aus Wasser). In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich (BON.). — Bariumsalz. Wasserhaltige Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (BE.).

Disalicylamid $C_{14}H_{11}O_4N$ = $(HO\cdot C_6H_4\cdot CO)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäureamid im trocknen Chlorwasserstoffstrom (SCHULERUD, *J. pr.* [2] **22**, 289). Beim Erhitzen von Salicylamid mit Phosphorpentoxyd (GRIMAUX, *Bl.* [2] **13**, 26; vgl. COUSIN, VOLMAR, *C. r.* **158** [1914], 950; *Bl.* [4] **15** [1914], 414), neben Salicylsäurenitril (SPILKER, *B.* **22**, 2772). Aus Salol und Salicylsäureamid bei ca. 220° (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 552; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612), neben 2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868) (MC CONNAN, *Soc.* **91**, 197, 198; vgl. EINHORN, SCHMIDLIN, *B.* **35**, 3653). Beim Kochen von O-Salicoylsalicylamid (S. 96) mit Wasser (MC C., *Soc.* **91**, 199). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197—199° (teilweise Zers.) (SCHU.), 200—203° (G. COHN), 203° (MC C.). Unlöslich in Wasser (G.), schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig (SCHU.). In kalter konz. Schwefelsäure ohne Zersetzung löslich (MC C.); löslich in Alkalien mit gelber Farbe (SCHU.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (SCHU.). — Wird beim Kochen mit Alkalien in Ammoniak und Salicylsäure gespalten (G.; G. COHN). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 115° entstehen Salicylamid und

Salicylsäure (Mc C.). Beim Kochen mit Eisessig wird O-Salicoyl-salicylamid gebildet (Mc C.). Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin bei -15^0 wird O.O'-Dibenzoyl-disalicylamid erhalten (Mc C.). — $AgC_{14}H_{10}O_4N$. Gelbe Krystalle (Schu.).

2-Methoxy-benzamid, Methyläthersalicylsäure-amid, O-Methyl-salicylamid $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Lösung des Methyl-[2-methoxy-phenyl]-triketons (Bd. VIII, S. 409) in Benzol (Sachs, Herold, *B.* **40**, 2724). Bei 5—6-stdg. Kochen von 10 g 2-Nitro-benzonitril mit 10 g Ätznatron in 100 g Methylalkohol (Pinnow, Müller, *B.* **28**, 158). Beim Erhitzen von Methyläthersalicylsäure-methylester (S. 71) mit wäßr. Ammoniak auf 150^0 (Grimaux, *Bl.* [2] **13**, 26). Aus Methyläthersalicylsäure-chlorid (S. 85) und Ammoniumcarbonat (P., Mü.). — *Darst.* 13,7 g Salicylamid und 15 g methylschwefelsaures Kalium werden zu einer Lösung von 2,3 g Natrium in Methylalkohol gegeben. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand 15 Minuten auf 170^0 erhitzt (Mc Connan, Titherley, *Soc.* **89**, 1332). — Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus Äther), Blättchen (aus Wasser). F: 127^0 (S., H.), $128-129^0$ (G.; P., Mü.), 129^0 (korr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290). Destilliert größtenteils unzersetzt (G.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: Remsen, Reid, *Am.* **21**, 334, mit n-Kalilauge: E. Fischer, *B.* **31**, 3274, mit Barytwasser: Reid, *Am.* **24**, 410. Bei der Einw. von $1^1/_2$ Mol.-Gew. Benzaldehyd auf 2 Mol.-Gew. O-Methyl-salicylamid in Gegenwart von Salzsäure entsteht N.N'-Benzal-bis-[O-methyl-salicylamid] (Keane, Nicholls, *Soc.* **91**, 268). Läßt sich durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol auf $120-130^0$ in eine Natriumverbindung überführen; diese reagiert mit Benzoesäurephenylester in Pyridin unter Bildung von O-Methyl-N-benzoyl-salicylamid (Mc C., T.). — Physiologische Wirkung: Nebelthau, *A. Pth.* **36**, 459.

N.N'-Benzal-bis-[2-methoxy-benzamid], N.N'-Benzal-bis-[O-methyl-salicylamid] $C_{23}H_{22}O_4N_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH)_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. O-Methyl-salicylamid mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (Keane, Nicholls, *Soc.* **91**, 268). — Nadeln. F: 156^0. Schwer löslich in Alkohol oder Benzol in der Kälte, leicht in der Wärme.

N-Benzoyl-2-methoxy-benzamid, O-Methyl-N-benzoyl-salicylamid $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 4,5 g Methyljodid in trocknem Benzol auf 10,5 g des Silbersalzes des N-Benzoyl-salicylamids oder durch Erhitzen von 15 g O-Methyl-salicylamid mit 0,4 g Natriumamid in wenig Benzol auf $120-130^0$ und Stehenlassen der entstandenen Natriumverbindung mit einer Lösung von Phenylbenzoat in Pyridin (Mc Connan, Titherley, *Soc.* **89**, 1332). — Nadeln (aus Alkohol). F: $144-145^0$. Schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform.

2-Äthoxy-benzamid, Äthyläthersalicylsäure-amid, O-Äthyl-salicylamid $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthyläthersalicylsäuremethylester mit wäßr. Ammoniak (Limpricht, *A.* **98**, 263). Beim Erhitzen von Äthyläthersalicylsäurenitril mit alkoh. Kali, neben Äthyläthersalicylsäure (Löw, *M.* **12**, 400). — Nadeln (aus Wasser, Äthylalkohol oder Äther). F: $132,1^0$ (korr.) (Remsen, Reid, *Am.* **21**, 290), $132-133^0$ (Löw). Sublimierbar (Lim.). Kaum löslich in kaltem, ziemlich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol oder Äther; löslich in Säuren und Alkalien in der Wärme (Lim.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: Rem., Reid, *Am.* **21**, 333, mit Barytwasser: Reid, *Am.* **24**, 411. — Physiologische Wirkung: Nebelthau, *A. Pth.* **36**, 459.

2-Isopropyloxy-benzamid, Isopropyläthersalicylsäure-amid, O-Isopropyl-salicylamid $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Isopropyläthersalicylsäuremethylester mit alkoh. Ammoniak (Kraut, *A.* **150**, 8). — Nadeln. Löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser; löslich in Alkalien. — Wird beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Isopropyläthersalicylsäure gespalten.

2-Phenoxy-benzamid, Phenyläthersalicylsäure-amid, Diphenyläther-carbonsäure-(2)-amid, O-Phenyl-salicylamid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenyläthersalicylsäure-methylester oder -äthylester in alkoh. Lösung und einem Überschuß von konz. Ammoniak (Arbenz, *A.* **257**, 79). — Prismen (aus Alkohol). F: 130^0 (korr.) (Reid, *Am.* **24**, 397), 131^0 (A.). Destilliert unzersetzt (A.). Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln (A.). — Säuren und Alkalien spalten in Phenyläthersalicylsäure und Ammoniak (A.). Wird durch P_2O_5 unter Ammoniakabspaltung in Xanthon (Syst. No. 2467) verwandelt (A.). Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: R., *Am.* **24**, 399, mit Barytwasser: R., *Am.* **24**, 416.

2-Acetoxy-benzamid, O-Acetyl-salicylamid $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen von Acetylsalicylsäurechlorid in absol. Äther mit trocknem Ammoniak oder bei der Einw. von 7,9 g Acetylchlorid auf 13,7 g Salicylamid in 27 g Pyridin bei -15^0 (Mc Connan, Titherley, *Soc.* **89**, 1333). — Prismen (aus Essigester). F: 138^0. Schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol und Benzol. — Wird von kalter konz. Schwefelsäure oder von Natronlauge in Essigsäure und Salicylamid zerlegt. Beim Schmelzen, beim Stehen in

Pyridin oder bei der Einw. verd. Ammoniaks wird N-Acetyl-salicylamid (S. 91) gebildet. Bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin bei —15° entsteht N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid.

N-Benzoyl-2-acetoxy-benzamid, O-Acetyl-N-benzoyl-salicylamid $C_{16}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-salicylamid in Pyridin mit Essigsäureanhydrid bei 0° (Mc CONNAN, TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1338). — Prismatische Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 124°. Sehr wenig löslich in Äther und Petroläther, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und heißem Benzol. — Liefert mit verd. Ammoniak, Natronlauge oder konz. Schwefelsäure N-Benzoyl-salicylamid, beim Stehen mit Pyridin N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid (s. u.).

2-Benzoyloxy-benzamid, O-Benzoyl-salicylamid $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Salicylamid und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid bei Zusatz einer verd. Sodalösung (entsprechend $1^1/_3$ At.-Gew. Natrium), neben etwas O.N-Dibenzoyl-salicylamid (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **87**, 1218). Aus 139 g Salicylamid in 280 g Pyridin durch Zutropfen von 140 g Benzoylchlorid bei —15° (Mc CONNAN, TITH., *Soc.* **89**, 1331). Aus N-Benzoyl-salicylamid beim Kochen mit Eisessig (Mc C., T.). — Nadeln (aus Benzol oder Benzol + Petroläther), Platten (aus Benzol). F: 143° (Mc C., T.), 144° (T., H.). Unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther, wenig löslich in kaltem Äther und Benzol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Pyridin in der Kälte (T., H.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, *B.* **40**, 3509. — Geht langsam in alkoh. Lösung, schnell bei Gegenwart von Alkali, beim Kochen mit Wasser oder beim Schmelzen in N-Benzoyl-salicylamid über (T., H.). Beim Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid entstehen N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid und Benzoylsalicylsäurenitril (T., H.). Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin O.N-Dibenzoyl-salicylamid, neben wenig Benzoylsalicylsäurenitril (T., H.).

N-Methyl-2-benzoyloxy-benzamid, N-Methyl-O-benzoyl-salicylamid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-salicylamid in Pyridin mit Benzoylchlorid bei —15° (Mc CONNAN, MARPLES, *Soc.* **91**, 195). — Prismatische Nadeln (aus Benzol). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther; löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien unter Spaltung in Benzoesäure und N-Methyl-salicylamid. — Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht N-Methyl-O.N-dibenzoyl-salicylamid (S. 95).

N.N'-Methylen-bis-[2-benzoyloxy-benzamid], N.N'-Methylen-bis-[O-benzoyl-salicylamid] $C_{29}H_{22}O_6N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH)_2CH_2$. *B.* Aus N.N'-Methylen-bis-salicylamid (S. 90) mit der berechneten Menge Benzoylchlorid unter Kühlung in Pyridin oder verd. Kalilauge (EINHORN, SCHUPP, *A.* **343**, 258). — Prismatische Nädelchen (aus Essigester). F: 182—183°. Unlöslich in Alkali.

N-Benzal-2-benzoyloxy-benzamid, N-Benzal-O-benzoyl-salicylamid $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus anti-[N-Benzal-salicylamid] (S. 90) und Benzoylchlorid in Natronlauge (TITHERLEY, *Soc.* **91**, 1428). Aus anti-[N-Benzal-salicylamid] in Pyridin mit Benzoesäureanhydrid bei 50° (T.). — Amorphes Pulver (aus Pyridin + Alkohol). Schmilzt zwischen 202° und 220°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig löslich in Äther, leicht in kaltem Benzol, Eisessig, Aceton, Chloroform.

N-Acetyl-2-benzoyloxy-benzamid, N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus O- und aus N-Acetyl-salicylamid in Pyridin mit Benzoylchlorid bei — 15° (Mc CONNAN, TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1336). Aus O- und aus N-Benzoyl-salicylamid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (T., HICKS, *Soc.* **87**, 1227; Mc C., T., *Soc.* **89**, 1335). Aus N-Benzoyl-salicylamid mit Pyridin und Acetylchlorid bei 0° (Mc C., T., *Soc.* **89**, 1336). Aus O-Acetyl-N-benzoyl-salicylamid beim Stehen in Pyridinlösung (Mc C., T., *Soc.* **89**, 1336). Aus der bei 106° schmelzenden desmotropen Form des N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamids (s. u.) durch Impfen einer übersättigten Lösung in Petroläther oder durch Abdampfen mit Essigsäureanhydrid (Mc C., T., *Soc.* **89**, 1336). — Nadeln (aus viel Petroläther) vom Schmelzpunkt 96,5° (Mc C., T.), 97° (T., HICKS). Schwer löslich in Petroläther (0,45 g in 1 Liter bei 25°) (Mc C., T.). Prismatische Krystalle mit $^1/_2$ Mol. Benzol (aus Benzol + Petroläther) vom Schmelzpunkt 94° (Mc C., T.). — Geht bei 90° leicht in die bei 106° schmelzende desmotrope Form (s. u.) über (Mc C., T.). Liefert mit konz. Schwefelsäure N-Acetyl-salicylamid, mit NH_3 oder NaOH N-Benzoyl-salicylamid (Mc C., T.).

Desmotrope Form des N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamids, 2-Oxy-4-oxo-2-phenyl-3-acetyl-5.6-benzo-metoxazin-dihydrid (?) $C_{16}H_{13}O_4N =$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO \cdot N \cdot CO \cdot CH_3 \\ O - C(OH) \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right. \ (?)$$

B. Aus N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid (F: 96,5°) durch Erhitzen der benzolhaltigen Krystalle auf 80° oder durch Impfen einer Petrolätherlösung (Mc CONNAN, TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1337). — Opake voluminöse Krystallmassen (aus Petroläther). F: 106°. Schwer löslich in Petroläther (0,432 g in 1 Liter bei 25°), ziemlich schwer

in kaltem Alkohol, Benzol und Äther, sehr leicht in Chloroform. — Geht beim Erwärmen in Benzollösung in N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid vom Schmelzpunkt 96,5° über.

N-Benzoyl-2-benzoyloxy-benzamid, O.N-Dibenzoyl-salicylamid $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylamid mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid in wäßr.-alkal. Lösung unter Kühlung, neben N-Benzoyl-salicylamid und sehr wenig O-Benzoyl-salicylamid (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **87**, 1217, 1219). Man löst 5 g Salicylamid in 30 g Pyridin und gibt unter Kühlung 15 g Benzoylchlorid hinzu, oder man erhitzt Salicylamid mit der doppelten Menge Benzoesäureanhydrid auf ca. 110° (EINHORN, SCHUPP, *B.* **38**, 2797). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf N-Benzoyl-salicylamid (S. 91) in wäßr.-alkal. Lösung oder in Pyridinlösung (T., H.). Beim Erhitzen von N-Benzoyl-salicylamid mit der doppelten Menge Benzoesäureanhydrid auf ca. 110° (E., SCH.). Aus O-Benzoyl-salicylamid (S. 94) und Benzoylchlorid in Pyridin, neben wenig Benzoylsalicylsäurenitril (T., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—128° (E., SCH.), 129° (T., H.). Fast unlöslich in Äther (T., H.; E., SCH.) und Petroläther, unlöslich in Wasser, nicht sehr löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform, Essigester, Eisessig, Pyridin (T., H.). — Gibt mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung O.N.N-Tribenzoyl-salicylamid (s. u.) (T., H.).

N-Methyl-N-benzoyl-2-benzoyloxy-benzamid, N-Methyl-O.N-dibenzoyl-salicylamid $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-O-benzoyl-salicylamid mit Benzoylchlorid in Pyridin (MC CONNAN, MARPLES, *Soc.* **91**, 195). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther; unlöslich in kaltem Alkali. — Wird von heißem Alkali zu N-Methyl-salicylamid und Benzoesäure verseift; dieselben Spaltprodukte entstehen bei längerer Behandlung mit einem Überschuß kalter konz. Schwefelsäure; mit wenig kalter konz. Schwefelsäure wird dagegen bei kürzerer Einw. N-Methyl-O-benzoyl-salicylamid erhalten.

N.N-Dibenzoyl-2-benzoyloxy-benzamid, O.N.N-Tribenzoyl-salicylamid $C_{28}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Neben O.N-Dibenzoyl-salicylamid aus 21 g Benzoylchlorid und 7 g Salicylamid in 77 g 12%iger Natronlauge unter Eiskühlung (EINHORN, SCHUPP, *B.* **38**, 2797). Aus N-Benzoyl-salicylamid mit überschüssigem Benzoylchlorid und Pyridin unter Kühlung (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **87**, 1228). Bei der Behandlung von 1 Mol.-Gew. O.N-Dibenzoyl-salicylamid mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (T., H.). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol oder Xylol). F: 182—184° (E., SCH.), 188° (T., H.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol (T., H.) und Äther, mäßig in Benzol (T., H.; E., SCH.), sehr leicht in Chloroform (T., H.); unlöslich in verd. Salzsäure und Soda (E., SCH.). — Wird von warmer konz. Schwefelsäure (T., H.) oder beim Erhitzen mit Pyridin (E., SCH.) in Benzoesäure und N-Benzoyl-salicylamid zerlegt. Wird von Natronlauge in Benzoesäure und Salicylamid gespalten (E., SCH.).

O.O'-Dibenzoyl-disalicylamid $C_{28}H_{19}O_6N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO)_2NH$. *B.* Durch Behandlung von Disalicylamid (S. 92) mit Benzoylchlorid in Pyridin bei —15° (MC CONNAN, *Soc.* **91**, 197, 199). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°; schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich schwer in Chloroform (MC C., TITHERLEY, *Soc.* **89**, 1338). — Liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure oder Natronlauge Disalicylamid (MC C.).

O-Carbäthoxy-salicylamid, Salicylamid-O-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Salicylamid und Chlorameisensäureäthylester in verd. wäßr. Natronlauge unter Eiskühlung (BOGISCH, Dissertation [Rostock 1889], S. 15). — Zersetzt sich beim Erwärmen auf 100° oder beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Carbonylsalicylamid $C_6H_4\langle{O-CO \atop CO\cdot NH}\rangle$ (Syst. No. 4298). Wird durch warme Natronlauge in Salicylamid, CO_2 und Alkohol gespalten. Liefert mit wäßr. Ammoniak O-Aminoformyl-salicylamid (s. u.).

O-Aminoformyl-salicylamid, O-Carbaminyl-salicylamid, Salicylamid-O-[carbonsäureamid] $C_8H_8O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus O-Carbäthoxy-salicylamid und wäßr. Ammoniak (BOGISCH, Dissertation [Rostock 1889], S. 16). — Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert beim Erhitzen; sintert bei 186°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, sehr wenig in Wasser. — Spaltet beim Erhitzen über 186° Ammoniak ab unter Bildung von Carbonylsalicylamid. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, schneller mit Alkalien, in Salicylamid bezw. Salicylsäure, CO_2 und NH_3.

Salicylursäure-O-carbonsäure, Salicylurkohlensäure $C_{10}H_9O_6N = HO_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Über eine Verbindung $C_{10}H_7O_5N$, die vielleicht als Anhydrid der Salicylurkohlensäure aufzufassen ist, s. bei Salicylsäurechlorid-O-carbonsäuremethylester, S. 86.

[Phenoxyessigsäure-o-carbonsäure]-diamid, [Phenylätherglykolsäure-o-carbonsäure]-diamid, Salicylamid-O-essigsäureamid $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Präparat von Rössing. *B.* Beim Erhitzen des [Phenoxyessigsäure-o-carbonsäure]-diäthylesters (S. 75) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (Rössing, *B.* **17**, 2997). — Hellgelbe Nadeln. F: 158°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem Wasser, schwer in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in $CHCl_3$.

b) Präparat der Akt.-Ges. f. A. *B.* Aus Salicylsäureamid, Chloracetamid und KOH (Akt.-Ges. f. A., D. R. P. 108342; *C.* **1900 I**, 1177). — Farblose Nadeln. F: 208—210°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

O-Salicoyl-salicylamid $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Disalicylamid (S. 92) mit Eisessig (Mc Connan, *Soc.* **91**, 198). — Platten (aus Benzol). Schmilzt bei 157° unter Umlagerung in Disalicylamid. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, ziemlich schwer in Äther, wenig in Petroläther. Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ rot. — Wird durch Kochen mit Wasser, Stehen in Pyridin oder Lösen in Alkali in Disalicylamid umgelagert. Kalte konz. Schwefelsäure zersetzt in Salicylamid und Salicylsäure.

Schwefelsäure-äthylester-[2-aminoformyl-phenylester], 2-Carbaminyl-phenyl-schwefelsäure-äthylester $C_9H_{11}O_5NS = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylschwefelsäurechlorid und Salicylamid in Gegenwart von Natronlauge (Bayer & Co., D. R. P. 75456; *Frdl.* **4**, 1113). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130°.

Salicylsäure-nitril, 2-Cyan-phenol $C_7H_5ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Salicylaldoxim liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetylsalicylsäurenitril (Lach, *B.* **17**, 1572; Beckmann, *B.* **26**, 2623; vgl. Miller, *B.* **22**, 2797); man verseift es zweckmäßig durch die berechnete Menge alkoh. Natriumäthylatlösung zu Salicylsäurenitril (Be.). Auch durch Kochen mit Acetylchlorid liefert Salicylaldoxim Acetylsalicylsäurenitril (Lach) bezw. Salicylsäurenitril direkt (Be.). Salicylsäurenitril entsteht beim Stehen eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisches aus Salicylaldehyd-oximbenzoat (Bd. IX, S. 296) und Äther, neben Benzoesäure (Minunni, Vasallo, *G.* **26 I**, 462). Entsteht als Anilin- bezw. Ammoniumsalz neben Anilin, Benzol und Ammoniak durch trockne Destillation von Salicylaldehyd-phenylhydrazon (Syst. No. 1985) (Anselmino, *B.* **36**, 580). Durch Einw. von wäßr. oder alkoh. Salzsäure oder von überschüssiger Kalilauge auf N-Aminoformyl-isosalicylaldoxim (Syst. No. 4221) (Conduché, *A. ch.* [8] **13**, 43, 44, 46). Durch Erhitzen von Salicylamid mit Phosphorpentoxyd (Spilker, *B.* **22**, 2772), neben Disalicylamid (S. 92) (Grimaux, *Bl.* [2] **13**, 26; Tiemann, *B.* **20**, 3082; Cousin, Volmar, *C. r.* **158** [1914], 950; *Bl.* [4] **15** [1914], 414). Neben kleinen Mengen Carbonylsalicylamid $C_6H_4 \langle {O-CO \atop CO \cdot NH} \rangle$ bei der Einw. von Phosgen auf Salicylamid in Gegenwart von Pyridin oder verd. Natronlauge (Einhorn, Mettler, *B.* **35**, 3649). Bei der Destillation von 2-Oxy-thiobenzamid unter vermindertem Druck (Spilker, *B.* **22**, 2771). Bei der Behandlung von Indoxazen (Syst. No. 4195) mit Kalilauge (Conduché, *A. ch.* [8] **13**, 48). Aus 2-Amino-phenol durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem Sandmeyerschen Verfahren (V. Meyer, *B.* **20**, 3289). — *Darst.* Man kocht 5 g Salicylaldoxim 2—3 Stdn. lang mit 15 ccm Essigsäureanhydrid, gießt in das 5-fache Volumen Wasser, erwärmt das gefällte und abgehobene Öl in 10%iger Kalilauge, säuert mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus (V. Meyer, Bone, *B.* **26**, 1254). — Prismen (aus Benzol oder Benzol + Ligroin). F: 92° (Beck.), 95° (Con.), 97—98° (Min., Vas.), 98° (Spil.; Mil.). Kp_{14}: 149° (An.). Destilliert im Vakuum fast unzersetzt (Tie.). Kaum flüchtig mit Wasserdampf (Mil.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Ligroin (Mil.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, Orton, *Ph. Ch.* **21**, 350; Au., *Ph. Ch.* **30**, 305; in p-Dibrom-benzol, p-Chlor-brombenzol und p-Dichlor-benzol: Au., *Ph. Ch.* **30**, 329, 331, 333; s. a. Au., Walker, *B.* **31**, 3037. Wird von $FeCl_3$ rotviolett gefärbt (Tie.). Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan ziegelrot (Anselmino). — Beim Eintropfen von Brom in trocknes, gepulvertes Salicylsäurenitril entsteht 3.5-Dibrom-salicylsäure-nitril (Au., W.). Beim Auflösen von Salicylsäurenitril in abgekühlter konz. Salpetersäure entstehen 5-Nitro-salicylsäure-nitril (V. Mey., Bone) und 3.5-Dinitro-salicylsäure-nitril (Au., W.); letzteres erhält man auch bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf Salicylsäurenitril (V. Mey., Bone). Salicylsäurenitril liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung unter Druck auf ca. 90° Salicenyl-amidoxim (S. 98) (Spil.; vgl. Tie.). Gibt beim Kochen mit Natriumalkoholat und überschüssigem Methyljodid Methyläthersalicylsäurenitril (Mil.). Das Natriumsalz liefert mit der äquivalenten Menge Benzylchlorid in Alkohol Benzyläthersalicylsäurenitril; dasselbe entsteht auch aus dem Silbersalz und der äquivalenten Menge Benzyljodid in Benzol (Au., W.). Das Silbersalz liefert mit Benzoylchlorid in Äther Benzoylsalicylsäure-

nitril (Au., W.). Beim Schütteln einer Lösung von Salicylsäurenitril in 12%iger Natronlauge mit einer Lösung von Phosgen in Toluol wird Kohlensäure-bis-[2-cyan-phenylester] (S. 98) erhalten (EINHORN, HAAS, *B.* **38**, 3629). — $NH_4C_7H_4ON$. Intensiv nach Foenum graecum riechende Blättchen (AN.). Schmilzt bei 139—141° unter Entwicklung von Ammoniak (Au., W.), bei 140—142° (AN.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser (Au., W.), kaum in siedendem Äther, Chloroform, Benzol (AN.), unlöslich in Äther (Au., W.). — AgC_7H_4ON. Weißer Niederschlag. Färbt sich am Licht dunkel (Au., W.).

Polymeres Salicylsäurenitril (2.4.6-Tris-[2-oxy-phenyl]-1.3.5-triazin, Trioxykyaphenin) $C_{21}H_{15}O_3N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C{<}^{N:C(C_6H_4\cdot OH)}_{N\cdot C(C_6H_4\cdot OH)}{>}N$ s. Syst. No. 3868.

2-Methoxy-benzonitril, Methyläthersalicylsäure-nitril, 2-Cyan-anisol $C_8H_7ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus o-Anisidin (Syst. No. 1829) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (AHRENS, *B.* **20**, 2955). Beim Kochen von 2-Nitro-benzonitril mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (RINGER, *R.* **18**, 330). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Salicylsäurenitril mit 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat und überschüssigem Methyljodid (MILLER, *B.* **22**, 2800). — Bleibt beim Abkühlen bis —20° flüssig; beim Abkühlen mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Alkohol bilden sich Krystalle, die bei +24,5° schmelzen (R.). Kp: 255—256° (M.), 265—266° (A.); Kp_{18}: 140°; Kp_{58}: 173°; Kp_{98}: 188,5°; Kp_{138}: 199,2°; Kp_{762}: 260° (R.). D^{15} (fest): 1,237; D^{15}_{15} (flüssig): 1,095 (R.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (M.). — Läßt sich durch Kochen mit alkoh. Kali zu Methyläthersalicylsäure verseifen (A.). Gibt beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure Salicylsäure (R.). Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol auf 90° 2-Methoxy-benzamidoxim (M.).

2-Äthoxy-benzonitril, Äthyläthersalicylsäure-nitril, 2-Cyan-phenetol $C_9H_9ON = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus o-Phenetidin (Syst. No. 1829) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (PINNER, *B.* **23**, 2952). Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 2-Äthoxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 50) mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (LÖW, *M.* **12**, 399). Beim Kochen von 2-Nitro-benzonitril mit alkoh. Natriumäthylatlösung (RINGER, *R.* **18**, 332). — Gelbliches, bitter schmeckendes Öl (P.). Schmilzt nach dem Abkühlen mit fester Kohlensäure bei +5° (R.). Kp: 258° (P.), 260,7° (korr.) (L.); Kp_{29}: 153,5°; Kp_{96}: 187°; Kp_{766}: 263,5° (R.). D^{15}: 1,065 (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin (P.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P.). — Mit Salpetersäure (D: 1,52) entsteht Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (BLANKSMA, *R.* **20**, 412). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem alkoh. Kali im geschlossenen Rohr Äthyläthersalicylsäure (S. 64) und Äthyläthersalicylsäureamid (S. 93) (L.), beim Kochen mit 70%iger Schwefelsäure Salicylsäure (R.).

2-Benzyloxy-benzonitril, Benzyläthersalicylsäure-nitril $C_{14}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 2-Benzyloxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 50) (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3040). Durch Erwärmen von 2-Cyan-phenolsilber mit der äquivalenten Menge Benzyljodid in Benzol oder von 2-Cyan-phenol-natrium mit der äquivalenten Menge Benzylchlorid in Alkohol (Au., W.). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 71—72°. Leicht löslich. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Au., W.

2-Acetoxy-benzonitril, Acetyl-salicylsäure-nitril $C_9H_7O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Salicylaldoxim mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (LACH, *B.* **17**, 1572; vgl. MILLER, *B.* **22**, 2796; BECKMANN, *B.* **26**, 2623). — Öl. Kp: 252—254° (L.).

2-Benzoyloxy-benzonitril, Benzoyl-salicylsäure-nitril $C_{14}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Salicylaldoxim (Bd. VIII, S. 49), Benzoylsalicylaldoxim (Bd. IX, S. 151) oder Salicylaldehyd-oximbenzoat (Bd. IX, S. 296) mit Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* **26**, 2623, 2624). Aus Benzoylsalicylaldehyd-oximbenzoat durch Erhitzen (B., *B.* **26**, 2625). Aus N-Benzoyl-salicylamid (S. 91) und Phosphoroxychlorid (AUWERS, *B.* **40**, 3511). Durch Behandeln von O-Benzoyl-salicylamid (S. 94) mit Benzoylchlorid in Pyridin, neben O.N-Dibenzoyl-salicylamid, oder mit Essigsäureanhydrid, neben N-Acetyl-O-benzoyl-salicylamid (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* **87**, 1224, 1227). Beim Schütteln von Salicylsäurenitril in Natronlauge mit Benzoylchlorid (B., *B.* **26**, 2623). Aus 2-Cyan-phenolsilber und Benzoylchlorid in Äther (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3041). — Nadeln (aus Eisessig oder Petroläther). F: 105° (B.), 106° (T., H.). Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (B.).

Carbäthoxysalicylsäure-nitril, Salicylsäurenitril-O-carbonsäureäthylester, Kohlensäure-äthylester-[2-cyan-phenylester] $C_{10}H_9O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Carbonyldisalicylsäure-dinitril (S. 98) mit absol. Alkohol, neben Salicylsäurenitril (EINHORN, HAAS, *B.* **38**, 3630). — Nadeln. F: 47°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Carbonat des Salicylsäure-nitrils, Carbonyldisalicylsäure-dinitril, Kohlensäure-bis-[2-cyan-phenylester] $C_{15}H_8O_3N_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Salicylsäurenitril in $12^0/_0$iger Natronlauge mit einer Lösung von Phosgen in Toluol; man fällt die Toluollösung mit Gasolin (EINHORN, HAAS, *B.* **38**, 3629). — Weiße verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, schwer in Ligroin. Gibt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion. — Mit kalter konz. Schwefelsäure entsteht Carbonylsalicylamid $C_6H_4\langle{O-CO \atop CO\cdot NH}\rangle$ (Syst. No. 4298) und Salicylamid. Beim Stehen mit Natronlauge oder beim Kochen mit Wasser bildet sich allmählich Salicylsäurenitril. Beim Erwärmen mit absol. Alkohol entstehen Salicylsäurenitril-O-carbonsäureäthylester und Salicylsäurenitril.

2-Äthoxy-benzamidin, Äthyläthersalicylsäure-amidin, O-Äthyl-salicenylamidin $C_9H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem 2-Äthoxy-benziminoäthyläther, der neben 2-Äthoxy-benzamid aus 2-Äthoxy-benzonitril mit Alkohol und Chlorwasserstoff erhalten wird, und überschüssigem alkoh. Ammoniak (PINNER, *B.* **23**, 2953; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 192). — $C_9H_{12}ON_2 + HCl$. Säulen. F: 218°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salicylhydroxamsäure, N-Salicoyl-hydroxylamin $C_7H_7O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(OH):N\cdot OH$. *B.* In sehr schlechter Ausbeute aus Salicylaldehyd und Benzolsulfhydroxamsäure in alkoh.-alkal. Lösung (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 378). Durch Einw. eines Überschusses von Hydroxylamin in verd. Natronlauge auf Salicylsäuremethylester und Fällen mit Salzsäure (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1273). — Nadeln. Schmilzt bei 169° (ohne Zers.) (J.), bei 179—180° (Zers.; MAQUENNEscher Block) (MARQUIS, *C. r.* **143**, 1164 Anm.). Sublimierbar (J.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Äther (J.). Eisenchlorid bewirkt einen rötlichen Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels mit rotvioletter Farbe löst (J.). — Geht unter dem Einfluß von Thionylchlorid in Gegenwart von siedendem Benzol in 2-Oxo-benzoxazol-dihydrid-(2.3) $C_6H_4\langle{O \atop NH}\rangle CO$ (Syst. No. 4278) über (BECKMANNsche Umlagerung) (M.). Verbindet sich mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Pyridin zu $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1631) (M.). — $Pb(C_7H_6O_3N)_2 + 4H_2O$. Niederschlag (J.). — $FeC_7H_6O_4N$. *B.* Man löst Salicylhydroxamsäure in möglichst verd. Natronlauge, säuert die Lösung mit Essigsäure an und versetzt mit einer konz. wäßr. Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat (HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 25). Löst sich unzersetzt in Alkalien mit roter Farbe.

2-Äthoxy-benzhydroxamsäure, Äthyläthersalicylhydroxamsäure $C_9H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(OH):N\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Äthoxy-benzaldehyd mit dem Natriumsalz des Nitrohydroxylamins; man stellt mit $BaCl_2$ das Bariumsalz her und zersetzt dieses mit Salzsäure (ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 32). — Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 139°. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. — Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure in Hydroxylamin und Äthyläthersalicylsäure gespalten.

Salicylsäure-amidoxim, Salicenylamidoxim $C_7H_8O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4.C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäurenitril in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonatlösung unter Druck auf 90° (SPILKER, *B.* **22**, 2773). Durch Kochen einer alkoh. Lösung von 2-Oxy-thiobenzamid mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonatlösung (S.). — Nadeln (aus Benzol). F: 98—99° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$; leicht löslich in Säuren und Alkalien (S.). Gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv kirschrote Färbung (S.). — Beim Erwärmen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf ca. 150° entsteht Salicenylamidoxim-eso-sulfonsäure (Syst. No. 1588) (S.). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Salicenylamidoxim mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat, etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Äthyljodid und absol. Alkohol am Rückflußkühler entstehen Salicenylamidoxim-äthyläther und 2-Äthoxy-benzenylamidoximäthyläther (S. 100); letzterer bildet sich ausschließlich bei Anwendung von je 2 Mol.-Gewichten Natriumäthylat und Äthyljodid auf 1 Mol.-Gew. Salicenylamidoxim (S.). Salicenylamidoxim gibt mit der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid Salicenylamidoximacetat (S. 99), beim Erhitzen mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht 5-Methyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $HO\cdot C_6H_4\cdot C\langle{N\cdot O \atop N}\rangle C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4511) (S.). Durch Einw. von Acetylchlorid auf die Natriumverbindung des Salicenylamidoxims und Behandlung des Reaktionsproduktes mit

heißem Wasser wird 5-Methyl-3-[2-acetoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4511) erhalten (S.). Beim Eintragen von Salicenylamidoxim in die äquivalente Menge Benzoylchlorid erhält man Salicenylamidoximbenzoat; beim tropfenweisen Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicenylamidoxim und 2 At.-Gew. Natrium in absol. Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid entsteht Benzoylsalicenylamidoximbenzoat (S. 100) (S.). Beim Zusammenschmelzen von Salicenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid entsteht 3-[2-Oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-[β-propionsäure]-(5) $HO\cdot C_6H_4\cdot C{<}^{N-O}_{N}{>}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (MILLER, *B.* **22**, 2800). Mit Chlorameisensäureäthylester in Chloroform wird Salicylsäure-[amidoxim-O-carbonsäureäthylester] (s. u.) gebildet (M.). Das Hydrochlorid des Salicenylamidoxims liefert mit Kaliumcyanat Salicenylureidoxim (S.). Salicenylamidoxim verbindet sich mit Phenylisocyanat zu Salicenylphenylureidoxim $HO\cdot C_6H_4\cdot C(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5){:}N\cdot OH$ (Syst. No. 1628) (S.). — $C_7H_8O_2N_2 + HCl$. F: 175°. Sehr leicht löslich in Wasser (S.). — $2C_7H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $NaC_7H_7O_2N_2$. Krystallinisches Pulver (S.). — $Na_2C_7H_6O_2N_2$. Krystallinisches Pulver (S.). — $Cu(C_7H_7O_2N_2)_2$. Niederschlag (S.).

Salicylsäure-ureid-oxim, Salicenylureidoxim $C_8H_9O_3N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(NH\cdot OH){:}N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Salicenylamidoxim-hydrochlorid und Kaliumcyanat (SPILKER, *B.* **22**, 2789). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Schäumen bei 148°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und $CHCl_3$; leicht löslich in Säuren und Alkalien. Wird durch $FeCl_3$ rotviolett bis braunrot gefärbt. — Wird durch Erhitzen auf etwas über 100° oder Kochen mit Wasser zersetzt.

Salicylsäure-[amidoximäthyläther], Salicenylamidoximäthyläther $C_9H_{12}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2){:}N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 2-Äthoxybenzenylamidoximäthyläther, bei 2-stdg. Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Salicenylamidoxim mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat, etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Äthyljodid und absol. Alkohol am Rückflußkühler; man verdunstet den Alkohol, löst den Rückstand in Äther und schüttelt mit sehr verd. Natronlauge, wobei nur Salicenylamidoximäthyläther in Lösung geht (SPILKER, *B.* **22**, 2785). — Erstarrt nicht bei —10°. Kp: 278°; $Kp_{ca.150}$: 220°. Mischbar mit absol. Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Die Lösung in verd. Alkohol wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — Liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure Salicenyläthoximchlorid (S. 100).

Salicylsäure-[amidoximacetat], Salicenylamidoximacetat $C_9H_{10}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2){:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei allmählichem Versetzen von Salicenylamidoxim mit der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid (SPILKER, *B.* **22**, 2780). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser, Chloroform und Benzol. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Beim Erhitzen auf 125° entsteht 5-Methyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol

$HO\cdot C_6H_4\cdot C{<}^{N\cdot O}_{N}{>}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4511).

Salicylsäure-[amidoximbenzoat], Salicenylamidoximbenzoat $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2){:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Salicenylamidoxim in die äquivalente Menge Benzoylchlorid (SPILKER, *B.* **22**, 2779). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Unlöslich in Säuren, schwer löslich in Alkalien. Gibt mit $FeCl_3$ eine rötlichviolette Färbung. — Durch Erhitzen auf 180° oder bei anhaltendem Einleiten eines Dampfstromes in eine Suspension von Salicenylamidoximbenzoat in 20%iger Chlorcalciumlösung wird 5-Phenyl-3-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4515) gebildet.

Salicylsäure-[amidoxim-O-carbonsäureäthylester], Salicenylamidoximkohlensäureäthylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2){:}N\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Salicenylamidoxim mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester in Chloroformlösung in der Kälte (MILLER, *B.* **22**, 2799). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96°.

2-Methoxy-benzamidoxim, Methyläthersalicylsäure-amidoxim $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C({:}NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2){:}N\cdot OH$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen einer Lösung von 30 Tln. Methyläthersalicylsäurenitril, 22 Tln. salzsaurem Hydroxylamin und 16 Tln. krystallisierter Soda in verd. Alkohol auf 90° (MILLER, *B.* **22**, 2801). — Nadeln (aus Benzol). F: 123°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin. — Beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid entsteht 5-Phenyl-3-[2-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4515).

2-Äthoxy-benzamidoximäthyläther, Äthyläthersalicylsäure-amidoximäthyläther, O.O'-Diäthyl-salicenylamidoxim $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Salicenylamidoxim mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. Äthyljodid in absol. Alkohol (SPILKER, *B.* **22**, 2786). Eine weitere Bildung s. bei Salicenylamidoximäthyläther (S. 99). — Öl. Kp_{180}: 195°. Mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

2-Benzoyloxy-benzamidoximbenzoat, Benzoylsalicylsäure-amidoximbenzoat, Benzoylsalicenylamidoximbenzoat, O.O'-Dibenzoyl-salicenylamidoxim $C_{21}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei tropfenweisem Versetzen einer Lösung von 46 g Natrium und 152 g Salicenylamidoxim in absol. Alkohol mit 280 g Benzoylchlorid, gelöst in 3 Vol. Äther (SPILKER, *B.* **22**, 2782). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und $CHCl_3$; unlöslich in Wasser und Säuren. — Beim Erhitzen auf 150° oder beim Kochen mit Wasser wird 5-Phenyl-3-[2-benzoyloxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4515) gebildet. Alkalien bewirken Spaltung in Benzoesäure und Salicenylamidoximbenzoat.

Salicylsäure-chlorid-[oximäthyläther], Salicenyläthoximchlorid $C_9H_{10}O_2NCl = HO\cdot C_6H_4\cdot CCl:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Salicenylamidoximäthyläther mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure und 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (SPILKER, *B.* **22**, 2787). — Öl. Kp: 233° bis 234°. $Kp_{ca.20}$: 178°. Mischt sich mit Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin in jedem Verhältnis. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren und Wasser. Mit $FeCl_3$ entsteht eine rötlich-violette Färbung. — Beim Kochen mit Alkalien tritt Zersetzung ein.

Salicylsäure-hydrazid, Salicoylhydrazin $C_7H_8O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Salicylsäuremethylester mit 1,5 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 239). Beim Kochen von Salicylsäureäthylester mit 50%iger wäßr. Hydrazinhydratlösung und Alkohol (KAHL, *C.* **1904 II**, 1493). — *Darst.* 30,4 g Salicylsäuremethylester werden mit 14,7 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad $2^1/_4$ Stdn. am Rückflußkühler erwärmt (BONDI, *H.* **52**, 170). — Blättchen (aus Alkohol) oder Prismen (aus Wasser). F: 145° (ST., R.), 147° (K.; B.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Benzol, Essigsäure, heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol (K.). — Liefert beim Erhitzen auf höhere Temperatur 3-Oxo-indiazen-dihydrid-(1.2) $C_6H_4<^{CO}_{NH}>NH$ (Syst. No. 3567) und als Nebenprodukt N.N'-Disalicoyl-hydrazin (s. u.) (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **78**, 162). Bei Einw. von Natriumnitrit oder von Benzoldiazoniumsulfat in Gegenwart von Salpetersäure entsteht Salicylsäure-azid (s. u.) (ST., R.). Mit Benzaldehyd entsteht Benzaldehyd-salicoylhydrazon (ST., R.). Liefert mit Aldosen Hydrazone, mit Ketosen nicht (K.).

Salicylsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-salicoylhydrazon $C_{14}H_{12}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäurehydrazid, gelöst in Wasser, und Benzaldehyd (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 239). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°.

[l-Arabinose]-salicoylhydrazon $C_{12}H_{16}O_6N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus l-Arabinose und Salicylsäurehydrazid beim Erhitzen in alkoh. Lösung (KAHL, *C.* **1904 II**, 1494). — Prismen. Zersetzt sich bei 191°. Unlöslich in Äther, Benzol, kaltem Wasser.

[d-Glykose]-salicoylhydrazon $C_{13}H_{18}O_7N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot [CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus d-Glykose und Salicylsäurehydrazid beim Erhitzen in alkoh. Lösung (K., *C.* **1904 II**, 1494). — Sandiges Pulver. Zersetzt sich bei 198°. Unlöslich in Äther, Benzol, kaltem Wasser.

N.N'-Disalicoyl-hydrazin $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben 3-Oxo-indiazen-dihydrid-(1.2) $C_6H_4<^{CO}_{NH}>NH$ (Syst. No. 3567) beim Erhitzen von Salicylsäurehydrazid zuerst auf die Temperatur des siedenden Anilins und dann des siedenden Nitrobenzols (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **78**, 162). — Blättchen (aus Alkohol). F: 301°.

Salicylsäure-azid, Salicoylazimid $C_7H_5O_2N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus Salicylsäurehydrazid, gelöst in eiskalter verd. Salpetersäure, und der berechneten Menge Natriumnitrit oder auch mit Benzoldiazoniumsulfat in mit etwas Salpetersäure versetztem Wasser (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 240). — Platten (aus Äther). F: 27° (STR., R.). Riecht äußerst heftig (STR., R.). — Beim Erhitzen mit trocknem Benzol entsteht 2-Oxo-benzoxazol-dihydrid-(2.3) $C_6H_4<^{O}_{NH}>CO$ (Syst. No. 4278) (STOERMER, *B.* **42**, 3134). Zerfällt mit Wasser

in CO_2, Stickstoff und N.N'-Bis-[2-oxy-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1834) (STR., R.). Gibt mit Glykokoll in Natronlauge Salicylursäure und eine bei 230—231° schmelzende Verbindung (BONDI, *H.* **52**, 172).

2-Methoxy-benzazid, Methyläthersalicylsäure-azid $C_8H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. Liefert beim Erhitzen in trocknem Benzol 2-Methoxy-phenylisocyanat (STOERMER, *B.* **42**, 3133).

Substitutionsprodukte der Salicylsäure.

3-Chlor-2-oxy-benzoesäure, 3-Chlor-salicylsäure $C_7H_5O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von wasserfreiem 2-Chlor-phenol-natrium mit CO_2 im Autoklaven auf 140—150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 22). — Nadeln (aus Wasser). F: 178° (V.), 180° (R. ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 312); sublimiert unter schwacher Zersetzung; mit Wasserdampf flüchtig (V.). 1000 Tle. Wasser lösen bei 3,5° 0,8 Tle.; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$ (V.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt (V.). Gibt beim Kochen mit PCl_3 Metaphosphorigsäure-[6-chlor-2-chlorformyl-phenyl]-ester (s. u.) (R. ANSCH., ANSP.). Liefert bei der Einw. von PCl_5 in Petroläther 3-Chlor-salicylsäure-chlorid (R. ANSCH., *B.* **30**, 222; R. ANSCH., ANSP.). — Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser) (V.). — $Ba(C_7H_4O_3Cl)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser (V.).

Methylester $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die nicht zu konzentrierte Lösung der 3-Chlor-salicylsäure in Methylalkohol (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 23). Aus 3-Chlor-salicylsäure-chlorid und Methylalkohol (R. ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 313). — Nadeln (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). F: 38° (R. ANSCH., ANSP.). Destilliert nicht unzersetzt bei 259—260° (V.).

Äthylester $C_9H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-salicylsäure-chlorid und Alkohol (R. ANSCH., ANSP., *A.* **346**, 313). — Nadeln (aus kaltem Alkohol). F: 21°. Kp_{12}: 147°; Kp: 269—270°.

Chlorid $C_7H_4O_2Cl_2 = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Chlor-salicylsäure mit PCl_5 in niedrig siedendem Petroläther (R. ANSCH., ANSP., *A.* **346**, 312). — Nadeln (aus Petroläther). F: 62—63° (R. ANSCH., *B.* **30**, 222; R. ANSCH., ANSP.). Sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform und CCl_4, schwer in kaltem Petroläther (R. ANSCH., ANSP.). — Gibt beim Erhitzen unter vermindertem oder unter gewöhnlichem Druck Tetra(?)-[3-chlor-salicylid] und Poly-[3-chlor-salicylid] (s. u.).

Tetra(?)-[3-chlor-salicylid] $[C_7H_3O_2Cl]_4$ (?). *B.* Neben geringen Mengen Poly-[3-chlor-salicylid] beim Erhitzen von 3-Chlor-salicylsäure-chlorid unter stark vermindertem Druck auf über 100° äußere Temperatur (R. ANSCH., ANSP., *A.* **346**, 314). — Krusten (aus Chloroform), Pulver (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 206°. Sehr leicht löslich in Chloroform. — Scheint beim Stehen allmählich in Poly-[3-chlor-salicylid] überzugehen.

Poly-[3-chlor-salicylid] $[C_7H_3O_2Cl]_x$. *B.* Neben Tetra-(?)-[3-chlor-salicylid] beim Erhitzen von 3-Chlor-salicylsäure-chlorid unter vermindertem oder besser unter gewöhnlichem Druck (R. ANSCH., ANSP., *A.* **346**, 315). — Krusten (aus Xylol). F: 330°. Löslich in viel siedendem Xylol, sonst nahezu unlöslich.

Metaphosphorigsäure-[6-chlor-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [6-Chlor-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit $C_7H_3O_3Cl_2P = OP \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot COCl$[1]. *B.* Durch Kochen von 3-Chlor-salicylsäure mit PCl_3 (R. ANSCH., ANSP., *A.* **346**, 316). — F: ca. 65°. $Kp_{12,5}$: 150°. — Gibt, im geschmolzenen Zustand mit der äquimolekularen Menge PCl_5 vermischt, Phosphorsäure-[6-chlor-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (s. u.).

Phosphorsäure-[6-chlor-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid, [6-Chlor-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid $C_7H_3O_3Cl_4P = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot COCl$. *B.* Aus geschmolzenem Metaphosphorigsäure-[6-chlor-2-chlorformyl-phenyl]-ester (s. o.) und PCl_5 (R. ANSCH., ANSP., *A.* **346**, 317). — Kp_{12}: 195—196°. Gegen Wasser sehr empfindlich.

4-Chlor-2-oxy-benzoesäure, 4-Chlor-salicylsäure $C_7H_5O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von wasserfreiem 3-Chlor-phenol-natrium mit CO_2 im Autoklaven auf 140—150° und Ausfällen der freien Säure mit Salzsäure (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 27). Aus 4-Chlor-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren und Verkochen der wäßr. Diazoniumsalzlösung (V.; P. COHN, *C.* **1901 II**, 925). — Nadeln (aus Wasser). F: 206—207° (P. C.), 207° (V.). Sublimiert unter geringer Zersetzung und ist mit Wasserdampf flüchtig (V.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (V.).

---

[1]) Vgl. Anm. S. 86.

Phenyläthersäure, 5-Chlor-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-benzoesäure durch Erhitzen mit Phenolnatrium und Kupferpulver (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 183). — Krystalle (aus Benzol). F: 171° (G., C., *A.* **370**, 183). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 3-Chlor-xanthon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2467) (G., C., *A.* **370**, 183; **371**, 389).

5-Chlor-2-oxy-benzoesäure, 5-Chlor-salicylsäure $C_7H_5O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-phenol mit Kaliumhydroxyd, CCl_4 und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140° (HASSE, *B.* **10**, 2190). Durch Erhitzen von trocknem 4-Chlor-phenolnatrium mit CO_2 im Autoklaven auf 140—150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 19; vgl. Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 33635; *Frdl.* 1, 234). Die Methyläthersäure (S. 103) entsteht durch Einw. von Kaliumpermanganat auf Methyl-[4-chlor-2-methyl-phenyl]-äther; sie gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf dem Wasserbade 5-Chlor-salicylsäure (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 211. 212). Beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Suspension von Salicylsäure in Schwefelkohlenstoff (HÜBNER, BRENKEN, *B.* **6**, 174), oder — neben 3.5-Dichlor-salicylsäure — in eine Lösung der Salicylsäure in Äthylalkohol (SMITH, PEIRCE, *Am.* **1**, 176). Durch Chlorieren von Salicylsäure in Nitrobenzol bei 50—60° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137118; *Frdl.* 7, 126; *C.* **1902** II, 1439), beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Monokaliumsalicylats, bis eben ein Niederschlag entsteht (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 108; *A.* **52**, 341). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Kaliumhypochlorit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat unter Kühlung, neben 3.5-Dichlor-salicylsäure (LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* **38**, 3300; vgl. ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* **44** [1911], 428). Aus Salicylsäure durch Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge $SbCl_5$ (BEILSTEIN, *B.* **8**, 816; *A.* **179**, 285 Anm. 2). Der Äthylester entsteht durch Einw. von SO_2Cl_2 auf Salicylsäureäthylester; man verseift ihn mit Kalilauge (MAZZARA, *G.* **29** I, 342, 345). 5-Chlor-salicylsäure entsteht durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2 g 5-Chlor-salicylsäure-nitril (S. 104) mit 20 g konz. Schwefelsäure und 6 g Wasser im Ölbade auf 200° (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4027). Aus 5-Chlor-2-amino-benzoesäure durch Behandlung der wäßr. Suspension bei 50° mit salpetriger Säure (HÜ., WEISS, *B.* **6**, 175). Aus dem Platinchloriddoppelsalz der 5-Diazo-salicylsäure (Syst. No. 2201) durch Erhitzen auf etwa 200° (SCHMITT, *J.* **1864**, 385). Neben 5-Chlor-salicylaldehyd bei der Oxydation von 5-Chlor-salicin (Syst. No. 4776) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (VISSER, *Ar.* **235**, 549). Durch vorsichtige Oxydation von 5-Chlor-salicin mit $KMnO_4$ und Kochen der entstandenen Glykosido-[5-chlor-salicylsäure] mit starker Salzsäure, neben Glykose (VAN WAWEREN, *Ar.* **235**, 567). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 167,5° (BEI.), 167—168° (HA.; VI.), 168° (VA.; BILTZ, STEPF), 170—171° (HÜ., WEISS), 171—172,5° (PER., CON.), 172° (MAZZ.; SMITH, *B.* **11**, 1226; v. WA.), 172,5° (HÜ., BR.), 176° (LASS.-C., SCHU.). Löslich in 1100 Tln. Wasser von 20° und in 80 Tln. Wasser von 100° (HA.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (HA.), Eisessig (VA.), sehr wenig in Ligroin (BILTZ, STEPF). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,97 \times 10^{-3}$ (COPPADORO, *G.* **32** I, 542). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt (HÜ., WEISS). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure Chlor-saligenin (Bd. VI, S. 893) (METTLER, *B.* **39**, 2939). Liefert mit Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol 5-Chlor-x-jod-salicylsäure (SMITH, KNERR, *Am.* **8**, 95). Beim Behandeln von 5-Chlor-salicylsäure mit der berechneten Menge Salpetersäure in konz.-schwefelsaurer Lösung unter 0° entsteht 5 Chlor-3-nitro-salicylsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137118; *Frdl.* 7, 127; *C.* **1902** II, 1439). Diese entsteht auch beim Versetzen einer Eisessiglösung der Säure mit einem gut gekühlten Gemisch von 5 Tln. rauchender Salpetersäure und dem gleichen Volum Eisessig (R. ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 339). Bei gelindem Erwärmen von 5-Chlorsalicylsäure mit rauchender Salpetersäure entsteht, neben 5-Chlor-3-nitro-salicylsäure, 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (SMITH, PEIRCE, *Am.* **1**, 176; *B.* **13**, 34; vgl. HASSE, *B.* **10**, 2191). Beim Erwärmen mit PCl_3 entsteht Metaphosphorigsäure-[4-chlor-2-chlorformyl-phenyl]-ester (S. 103) (R. ANSCH., ANSP., *A.* **346**, 318). Bei der Einw. von PCl_5 (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 89596; *Frdl.* **4**, 156) in Ligroin (R. ANSCH., *B.* **30**, 223; R. ANSCH., ANSP., *A.* **346**, 319) wird Phosphorsäure-[4-chlor-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (S. 103) gebildet. — $LiC_7H_4O_3Cl + 2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (SMITH, *B.* **11**, 1227). — $NaC_7H_4O_3Cl$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol (VA.), leicht in Wasser (VA.; SMITH, *B.* **11**, 1227). — $KC_7H_4O_3Cl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SMITH, *B.* **11**, 1227). — $Cu(C_7H_4O_3Cl)_2$. Graugrüner amorpher Niederschlag. Etwas löslich in Wasser (HÜ., BR.). — $AgC_7H_4O_3Cl$. Weißer Niederschlag, der sich am Licht schwärzt. Unlöslich in kaltem, löslich in viel heißem Wasser (HÜ., BR.). — $Ca(C_7H_4O_3Cl)_2 + 3H_2O$ (LASS.-C., SCHU.). Blättchen (BEILSTEIN). — $Ba(C_7H_4O_3Cl)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert sein Krystallwasser bei 130° (HÜ., BR.). — $Pb(C_7H_4O_3Cl)_2$. Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem (HÜ., BR.).

Methyläther-5-chlor-salicylsäure $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 5-Chlor-salicylsäure. — Nädelchen (aus Wasser). F: 81—82° (PERATONER, CONDORELLI, *G.* **28** I, 211). — Gibt mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) 5-Chlor-salicylsäure (P., C.). — $Ba(C_8H_6O_3Cl)_2 + 2H_2O$. Täfelchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (P., C.).

Äthyläther-5-chlor-salicylsäure $C_9H_9O_3Cl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit Kalilauge (MAZZARA, *G.* **29** I, 344). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 118° (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,33 \times 10^{-4}$ (COPPADORO, *G.* **32** I, 543).

Phenyläther-5-chlor-salicylsäure, 4-Chlor-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ULLMANN, WAGNER, *A.* **371**, 388. — *B.* Man dampft eine Lösung von 2.5-Dichlor-benzoesäure und Phenol in Natriummethylatlösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand mit Kupfer auf 180° (U., W., *A.* **355**, 366). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Essigsäure und heißem Ligroin (U., W., *A.* **355**, 366).

Acetyl-5-chlor-salicylsäure $C_9H_7O_4Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-salicylsäure mit Acetylchlorid (R. ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 263). — Krystalle (aus Benzol). F: 148° (R. ANSCH.), 149° (SMITH, *B.* **11**, 1227). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (SMITH). — Gibt mit PCl_5 in Benzol das entsprechende Chlorid (s. u.) (R. ANSCH.).

Phosphorsäure-mono-[4-chlor-2-carboxy-phenylester], Mono-[4-chlor-2-carboxy-phenyl]-phosphorsäure $C_7H_6O_6ClP = (HO)_2OP \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu der äther. Lösung des Phosphorsäure-[4-chlor-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorids (s. u.) 3 Mol.-Gew. Wasser und destilliert den Äther ab (R. ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 321). — Weißes Pulver. F: 161—162°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 5-Chlor-salicylsäure.

5-Chlor-salicylsäure-methylester $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der 5-Chlor-salicylsäure (VARNHOLT, *J. pr.* [2] **36**, 21). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 5-Chlor-salicylsäure (LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* **38**, 3300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48° (SMITH, *B.* **11**, 1227; V.), 50° (L.-C., SCH.). Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 249° (V.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (SM.; V.).

5-Chlor-salicylsäure-äthylester $C_9H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel 5-Chlor-salicylsäure (S. 102). — Nadeln (aus Alkohol). F: 25° (MAZZARA, *G.* **29** I, 343).

Äthyläther-5-chlor-salicylsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3Cl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-salicylsäure-äthylester (s. o.) mit Kali und Äthyljodid in Gegenwart von absol. Alkohol (M., *G.* **29** I, 343). — Flüssigkeit, die bei Eiskühlung zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Kp_{55}: 226°.

5-Chlor-salicylsäure-phenylester (Chlorsalol) $C_{13}H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Salol (S. 76) in alkoh. Lösung (CURATOLO, *G.* **28** I, 154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—83°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CS_2 und Eisessig. — Wird durch Alkali zu 5-Chlor-salicylsäure und Phenol verseift.

Acetyl-5-chlor-salicylsäure-chlorid $C_9H_6O_3Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf Acetyl-5-chlor-salicylsäure (s. o.) in Gegenwart von etwas trocknem Benzol (R. ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 264). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 45°. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Mit Natriummalonester in Äther entsteht 6-Chlor-2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(3)-äthylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2620).

$Cl \cdot C_6H_3 \langle {}^{CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}_{O \text{---} CO}$

Metaphosphorigsäure-[4-chlor-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [4-Chlor-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit $C_7H_3O_3Cl_2P = OP \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot COCl$[1]. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-salicylsäure mit PCl_3 (R. ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 318). — F: ca. 55—57°. Kp_{14}: 155—156°. Ist gegen Feuchtigkeit empfindlich. — Gibt mit PCl_5 Phosphorsäure-[4-chlor-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid.

Phosphorsäure-[4-chlor-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid, [4-Chlor-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid $C_7H_3O_3Cl_4P = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot COCl$. *B.* Aus 5-Chlor-salicylsäure und der äquimolekularen Menge PCl_5 (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 89556; *Frdl.* **4**, 156) in Ligroin (R. ANSCH., ANSP., *A.* **346**, 319). Aus Metaphosphorigsäure-[4-chlor-2-chlorformyl-phenyl]-ester (s. o.) beim Erwärmen mit PCl_5 auf 105—115° (R. ANSCH., ANSP.). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp_{13}: 183—184° (R. ANSCH., ANSP.). — Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 185—190° entsteht Phosphorsäure-[4-chlor-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (vgl. S. 104)

[1]) Vgl. Anm. S. 86.

(R. ANSCH., ANSP.; L. ANSCHÜTZ, Privatmitteilung). Gibt mit Wasser Phosphorsäure-mono-[4-chlor-2-carboxy-phenylester] (S. 103) (R. ANSCH., ANSP.).

Phosphorsäure-[4-chlor-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid, [4-Chlor-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-tetrachlorid $C_7H_3O_2Cl_6P = Cl_4P \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot COCl$. Als solches ist nach L. ANSCHÜTZ (Privatmitteilung v. 25. 9. 1926) die entsprechend der bisherigen Formulierung in Bd. VI, S. 360 als Phosphorsäure-[4-chlor-2-trichlormethyl-phenylester]-dichlorid $C_7H_3O_2Cl_6P = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CCl_3$ angeführte Verbindung aufzufassen.

5-Chlor-salicylsäure-amid $C_7H_6O_2NCl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des 5-Chlor-salicylsäure-methylesters (SMITH, *B.* **11**, 1227) oder -äthylesters (MAZZARA, *G.* **29** I, 344) mit alkoh. Ammoniak. Durch 5 Minuten langes Erhitzen von 1 g 5-Chlor-salicylsäure-nitril (s. u.) mit 10 g konz. Schwefelsäure und 3 g Wasser im Ölbade auf 150° (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4026). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 222—223° (SM.), 223,5° bis 224° (M.), 226—227° (B., ST.). Löslich in Alkohol und Eisessig, kaum löslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Wasser (B., ST.).

5-Chlor-salicylsäure-nitril, 4-Chlor-2-cyan-phenol $C_7H_4ONCl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$. *B.* Durch Schütteln des Acetyl-5-chlor-salicylsäure-nitrils (s. u.) mit alkoh. Natron (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4026). — Nädelchen (aus Wasser). F: 165—167°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Wasser, Eisessig, kaum in Ligroin. — Liefert mit verd. Schwefelsäure (10 Tle. Säure auf 3 Tle. Wasser) je nach der Dauer der Einw. und der Temperatur 5-Chlor-salicylsäure-amid oder 5-Chlor-salicylsäure. Gibt bei 2-stdg. Kochen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser 4-Chlor-phenol.

Acetyl-5-chlor-salicylsäure-nitril $C_9H_6O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 5-Chlor-salicylaldoxim (VISSER, *Ar.* **235**, 548). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 79° (V.), 79—80° (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4026). Löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser (B., ST.). — Gibt beim Schütteln mit alkoh. Natron 5-Chlor-salicylsäure-nitril (s. o.) (B., ST.); beim Kochen mit Kalilauge entsteht 5-Chlor-salicylsäure (V.).

6-Chlor-2-oxy-benzoesäure, 6-Chlor-salicylsäure $C_7H_5O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen der diazotierten 6-Chlor-2-amino-benzoesäure mit Wasser, neben 3-Chlorphenol (P. COHN, *C.* **1901** II, 925). — Weiße, an der Luft sich rotfärbende Nadeln. F: 166°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, färbt sich mit $FeCl_3$ violett. — Ammoniumsalz. Braungelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Orangegelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Graubraune Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Schwachgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit rotgelber Farbe.

Methyläthersäure $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Chlor-2-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 359) mit $KMnO_4$ (ULLMANN, PANCHAUD, *A.* **350**, 113). — Nadeln (aus Wasser). F: 141°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther. — Kondensiert sich beim Erhitzen mit Phenolnatrium in Gegenwart von etwas Kupferpulver zu (nicht rein isolierter) 2-Methoxy-6-phenoxy-benzoesäure, die bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure 1-Methoxy-xanthon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2514) liefert. Analog reagiert Hydrochinonmonomethyläther unter Bildung von 1.7-Dimethoxy-xanthon (Euxanthondimethyläther) (Syst. No. 2535).

$CH_3 \cdot O$ … CO … O

3.5-Dichlor-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dichlor-salicylsäure $C_7H_4O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung des Kaliumsalzes des 2.4-Dichlor-phenols mit CO_2 bei 140° (TARUGI, *G.* **30** II, 489). Die Methyläthersäure (S. 105) entsteht beim Erhitzen von Methyl-[4.6-dichlor-2-methyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 359) mit HNO_3 (1 Tl. Säure auf 3 Tle. Wasser); sie gibt beim Erhitzen mit 45%iger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° 3.5-Dichlor-salicylsäure (MARTINI, *G.* **29** II, 62). 3.5-Dichlor-salicylsäure entsteht neben 5-Chlor-salicylsäure beim Chlorieren von Salicylsäure in Äthylalkohol (HECHT, *Am.* **12**, 502; vgl. SMITH, PEIRCE, *Am.* **1**, 176), beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in die Suspension von Salicylsäure in Schwefelkohlenstoff (HE., *Am.* **12**, 503) oder in die Lösung in Eisessig (SMITH, *B.* **11**, 1225; EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 109). 3.5-Dichlor-salicylsäure bildet sich bei Einw. von Chlor auf eine gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure in 3 Mol.-Gew. Kalilauge (T., *G.* **30** II, 487; vgl. EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 109). Neben 5-Chlor-salicylsäure beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Monokaliumsalicylats (CAHOURS, *A. ch.* [3] **13**, 108; *A.* **52**, 341; HECHT, *Am.* **12**, 505). Bei der Einw. von Kaliumhypochlorit auf Dikaliumsalicylat unter Kühlung, neben 5-Chlor-salicylsäure

(LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* **38**, 3300; vgl. ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* **44** [1911], 428). Bei vorsichtigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure mit 3—4 Mol.-Gew. $SbCl_5$, neben geringen Mengen 5-Chlor-salicylsäure (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **13**, 429). Man trennt 3.5-Dichlor-salicylsäure von 5-Chlor-salicylsäure in Form der Bariumsalze; das Salz der ersteren Säure ist schwerer löslich (HECHT). 3.5-Dichlor-salicylsäure entsteht durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 10 g Acetyl-3.5-dichlor-salicylsäure-nitril (S. 107) mit 100 g konz. Schwefelsäure und 30 g Wasser auf 210—220° (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4030). — Säulen oder Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (HARTMANN, *A.* **346**, 301; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 498). F: 214° (Lö.; SM.; T.), 219° (ZINCKE, *A.* **261**, 252; R. ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 300; BILTZ, STEPF), 219,5° (MAR.), 223° (LASS.-C., SCHU.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (Lö.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Lö.; LASS.-C., SCHU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,64 \times 10^{-3}$ (COPPADORO, *G.* **32 I**, 544). Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung (Lö.). — Beim Erhitzen mit Kalk entsteht 2.4-Dichlor-phenol (HE., *Am.* **12**, 505; ZI., *A.* **261**, 254). Beim Erhitzen von 3.5-Dichlor-salicylsäure in Anilin erfolgt die Abspaltung von CO_2 bei 200° (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 74). 3.5-Dichlor-salicylsäure gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure Dichlorsaligenin (Bd. VI, S. 893) (METTLER, *B.* **39**, 2939; D. R. P. 177490; *C.* **1906** II, 1790). Liefert mit rauchender Salpetersäure in Eisessig 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol (SMITH, KNERR, *Am.* **8**, 98; *J.* **1886**, 1441). — Beim Erhitzen mit PCl_3 in siedendem Xylol entsteht Metaphosphorigsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenyl]-ester (S. 106) (R. ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**. 311). Bei gelindem Erwärmen von 3.5-Dichlor-salicylsäure mit der äquimolekularen Menge PCl_5 entsteht 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 89596; *Frdl.* **4**, 156; R. AN., MEH., *A.* **346**, 301; EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 109). Das Silbersalz der 3.5-Dichlor-salicylsäure liefert mit Methyljodid 3.5-Dichlor-salicylsäure-methylester (SM., *B.* **11**, 1226), mit 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid [3.5-Dichlor-salicylsäure]-anhydrid (S. 106) (R. AN., *B.* **30**, 222; R. AN., MEH., *A.* **346**, 307). — $NH_4C_7H_3O_3Cl_2$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (R. AN., MEH.). — $NaC_7H_3O_3Cl_2$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser (SM.). — $KC_7H_3O_3Cl_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SM.). — $AgC_7H_3O_3Cl_2$ (R. AN., MEH.). — $Mg(C_7H_3O_3Cl_2)_2$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (SM.). — $Ba(C_7H_3O_3Cl_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (HE., *Am.* **12**, 504). — $Pb(C_7H_3O_3Cl_2)_2$. Unlösliches Pulver (SM.).

Methyläther-3.5-dichlor-salicylsäure $C_8H_6O_3Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. bei 3.5-Dichlor-salicylsäure, S. 104. — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 166,5—167°; unter teilweiser Zersetzung sublimierbar; schwer löslich in kaltem verd. Alkohol (MARTINI, *G.* **29 II**, 62). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,37 \times 10^{-3}$ (COPPADORO, *G.* **32** I, 544).

3.5-Dichlor-salicylsäure-methylester $C_8H_6O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben (nicht rein erhaltenem) 5-Chlor-salicylsäure-methylester bei der Behandlung von Salicylsäuremethylester mit Chlor (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 343; *A.* **52**, 329). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 3.5-Dichlor-salicylsäure bei 135° (SMITH, *B.* **11**, 1226). Aus 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid (S. 106) und Methylalkohol (R. ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 302). — Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 142° (SM.), 143—144° (ZINCKE, *A.* **261**, 253; MARTINI, *G.* **29** II, 63), 147° (R. AN., ME.), 150° (LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* **38**, 3301). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (SM.).

Acetyl-3.5-dichlor-salicylsäure-methylester $C_{10}H_8O_4Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des 3.5-Dichlor-salicylsäure-methylesters mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *A.* **261**, 253). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 57°.

3.5-Dichlor-salicylsäure-äthylester $C_9H_8O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in Salicylsäureäthylester (CAHOURS, *A. ch.* [3] **27**, 461; *A.* **74**, 312). Aus 3.5-Dichlor-salicylsäure durch Veresterung (SMITH, *B.* **11**, 1226; MARTINI, *G.* **29** II, 63). Aus 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid (S. 106) und Äthylalkohol (R. ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 303). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (HARTMANN, *A.* **346**, 303; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 498). F: 54—59° (MA.), 57°; $Kp_{11,5}$: 159° (R. A., ME.). Leicht löslich in heißem Alkohol (S.).

3.5-Dichlor-salicylsäure-isobutylester $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln. F: 188°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (SMITH, *B.* **11**, 1226).

3.5-Dichlor-salicylsäure-phenylester (Dichlorsalol) $C_{13}H_8O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Salol in Eisessiglösung (CURATOLO, *G.* **28** I, 155). Aus 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid und Phenolnatrium in Äther (R. ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 304). — Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Äther). Rhombisch (HARTMANN, *A.* **346**, 305; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 137). F: 115—116° (C.), 118,5° (R. A., M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig, löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und CS_2 (C.). — Spaltet beim Erhitzen auf 139° unter 14 mm Druck Phenol ab, unter Bildung von Poly-[3.5-dichlor-salicylid] (S. 106) (R. A., M.).

3.5-Dichlor-salicylsäure-[1-chlor-naphthyl-(2)]-ester (Trichlorbetol) $C_{17}H_9O_3Cl_3$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CO_2·$C_{10}H_6Cl$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Betol (S. 80) in alkoh. Lösung (CURATOLO, *G.* **28** I, 156). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig). F: 155° bis 157°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Verseifung 3.5-Dichlor-salicylsäure und 1-Chlor-naphthol-(2).

[3.5-Dichlor-salicylsäure]-anhydrid $C_{14}H_6O_5Cl_4$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CO·O·CO·$C_6H_2Cl_2$·OH. *B.* Beim Kochen einer äther. Lösung von 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid (s. u.) mit dem Silbersalz der 3.5-Dichlor-salicylsäure (R. ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 307; R. A., *B.* **30**, 222). — Krystalle (aus Chloroform). F: 186—187° (R. A., M.; R. A.). Schwer löslich in Wasser (R. A., M.). — Wird beim Kochen mit Wasser nur sehr langsam in die 3.5-Dichlor-salicylsäure übergeführt (R. A., M.).

3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid $C_7H_3O_2Cl_3$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·COCl. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 3.5-Dichlor-salicylsäure mit der äquimolekularen Menge PCl_5 (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 89596; *Frdl.* **4**, 156; R. ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 301; EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 109). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 79° (A.-G. f. A., D. R. P. 89596; R. AN., *B.* **30**, 222; R. AN., M.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ (E., J.). Sehr empfindlich gegen Wasser (R. AN., M.). Ist sehr unbeständig und gibt beim Kochen mit Ligroin und auch beim Stehen im Vakuumexsiccator langsam HCl ab (E., J.). Beim Erhitzen auf 150° bis 160° unter vermindertem Druck entsteht Poly-[3.5-dichlor-salicylid] (s. u.) (R. AN., M.). Gibt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 50—60° Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (s. u.) (R. AN., M.; L. ANSCHÜTZ, Privatmitteilung). Mit Phenolnatrium in Äther entsteht Dichlorsalol (S. 105) (R. AN., M.). Liefert mit Natriummalonsäureäthylester 6.8-Dichlor-2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(3)-äthylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2620) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 102096; *C.* **1899** I, 1261; R. AN., *B.* **36**, 463; *A.* **368**, 25). Liefert beim Kochen mit dem Silbersalz der 3.5-Dichlor-salicylsäure in Äther [3.5-Dichlor-salicylsäure]-anhydrid (s. o.) (R. AN., M.). Bei der Einw. von Pyridin auf eine Lösung in siedendem Chloroform wird Tetra-[3.5-dichlor-salicylid] gebildet (E., J.).

Cl· —CO—CH·CO_2·C_2H_5, —O—CO, Cl

Tetra-[3.5-dichlor-salicylid] $C_{28}H_8O_8Cl_8$ = $[C_7H_2O_2Cl_2]_4$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Anisol bestimmt (EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 110). — *B.* Durch Einw. von Pyridin auf eine Lösung von 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid in siedendem Chloroform (E., J.). — Prismen (aus Nitrobenzol). F: ca. 330° (Zers.). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich in Nitrobenzol und Anisol. — Geht beim Kochen mit konz. wäßr. Kalilauge nur langsam in Lösung; wird aber durch alkoh. Kali schnell verseift. Ist im übrigen auffallend beständig. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol keine Färbung.

Poly-[3.5-dichlor-salicylid] $[C_7H_2O_2Cl_2]_x$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dichlor-salicylsäure-phenylester unter 14 mm Druck auf 139° oder von 3.5-Dichlor-salicylsäure-chlorid unter vermindertem Druck auf 150—160° (R. ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 305, 310). — Krystalle (aus Chloroform). Färbt sich bei ca. 250° schwarzbraun, schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in fast allen Lösungsmitteln, außer in Chloroform und Xylol. — Wird durch siedendes Wasser nicht verändert.

Metaphosphorigsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [4.6-Dichlor-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit $C_7H_2O_3Cl_3P$ = OP·O·$C_6H_2Cl_2$·COCl[1]). *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dichlor-salicylsäure mit PCl_3 in Xylol am Rückflußkühler (R. ANSCHÜTZ, MEHRING, *A.* **346**, 311). — F: ca. 55°. Kp_{11}: 159°. Riecht nach Salzsäure. — Gibt mit kaltem Wasser 3.5-Dichlor-salicylsäure. Addiert Chlor.

Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid, [4.6-Dichlor-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-tetrachlorid $C_7H_2O_2Cl_7P$ = Cl_4P·O·$C_6H_2Cl_2$·COCl. Als solches ist nach L. ANSCHÜTZ (Privatmitteilung v. 25. 9. 1926) die entsprechend der bisherigen Formulierung in Bd. VI, S. 360 als Phosphorsäure-[4.6-dichlor-2-trichlormethyl-phenylester]-dichlorid $C_7H_2O_2Cl_7P$ = Cl_2OP·O·$C_6H_2Cl_2$·CCl_3 angeführte Verbindung aufzufassen.

3.5-Dichlor-salicylsäure-amid $C_7H_5O_2NCl_2$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CO·NH_2. Nadeln. F: 209°; leicht löslich in Alkohol (SMITH, *B.* **11**, 1226).

3.5-Dichlor-salicylsäure-nitril, 4.6-Dichlor-2-cyan-phenol $C_7H_3ONCl_2$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CN. *B.* Durch gelindes Erwärmen des Acetyl-3.5-dichlor-salicylsäure-nitrils (S. 107) mit alkoh. Natronlauge (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4030). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 139°. Gut löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Ligroin, Wasser.

---

[1]) Vgl. Anm. S. 86.

Acetyl-3.5-dichlor-salicylsäure-nitril $C_9H_5O_2NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dichlor-salicylaldoxim mit Acetanhydrid (B., St., *B.* **37**, 4029). — Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 78°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 250° 2.4-Dichlor-phenol. Beim $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und etwas Wasser entsteht 3.5-Dichlor-salicylsäure (S. 104). Bei der Behandlung mit alkoh. Natronlauge wird 3.5-Dichlor-salicylsäure-nitril gebildet.

3-Brom-2-oxy-benzoesäure, 3-Brom-salicylsäure $C_7H_5O_3Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des 3-Brom-salicylsäure-amids (s. u.) mit konz. Salzsäure (J. Müller, *B.* **42**, 3702). Durch Einw. von vier oder mehr At.-Gew. Brom auf Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und Verseifen des Reaktionsproduktes (Kötz, *A.* **358**, 204). Durch Behandeln der 3-Brom-5-amino-salicylsäure (Syst. No. 1911) in konz. wäßr. Lösung mit Natriumnitrit und anhaltendes Kochen der entstandenen Diazoverbindung mit absol. Alkohol (Lellmann, Grothmann, *B.* **17**, 2725). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184° (L., G.; K.; J. M.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (L., G.; J. M.), leicht löslich in Essigsäure, Benzol, Ligroin, sehr leicht in Äther (J. M.) und Alkohol (L., G.; J. M.). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt (J. M.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in CO_2 und 2-Brom-phenol (L., G.). — $Ca(C_7H_4O_3Br)_2 + 12H_2O$. Warzen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (L., G.). — $Ba(C_7H_4O_3Br)_2 + 3H_2O$. Rötliche Prismen (L., G.). — $PbC_7H_3O_3Br$. Gelblich gefärbter Niederschlag (L., G.).

Hübner, Heinzerling (*Z.* **1871**, 709) erhielten durch Behandlung von 3-Brom-2-amino-benzoesäure mit KNO_2 in verd. Salzsäure eine für 3-Brom-salicylsäure angesehene, in Nadeln vom Schmelzpunkt 219—220° krystallisierende, Eisenchlorid dunkelrotblau färbende und ein Bleisalz $Pb(C_7H_4O_3Br)_2$ bildende Verbindung $C_7H_5O_3Br$, die nach Lellmann, Grothmann (*B.* **17**, 2726) und J. Müller (*B.* **42**, 3703) nicht 3-Brom-salicylsäure gewesen sein kann.

3-Brom-salicylsäure-amid $C_7H_6O_2NBr = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Acetyl-3-brom-salicylsäure-nitril (s. u.) mit kalter konz. Schwefelsäure (J. Müller, *B.* **42**, 3702). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 3-Brom-salicylsäure.

Acetyl-3-brom-salicylsäure-nitril $C_9H_6O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Brom-salicylaldoxim mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat im Ölbad auf 160—170° (J. Müller, *B.* **42**, 3701). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 49° bis 50°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Unlöslich in kalter verd. Soda sowie in Alkalien. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien verseift. Gibt bei Behandlung mit kalter konz. Schwefelsäure 3-Brom-salicylsäure-amid (s. o.).

Phenyläther-4-brom-salicylsäure, 5-Brom-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_3Br = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dibrom-benzoesäure mit Phenolnatrium und Kupferpulver auf 140° (Gomberg, Cone, *A.* **370**, 186). — Nadeln (aus Eisessig). F: 178° (G., C., *A.* **370**, 186). — Liefert beim Erhitzen mit H_2SO_4 3-Brom-xanthon (Syst. No. 2467) (G., C., *A.* **370**, 187; **371**, 389).

5-Brom-2-oxy-benzoesäure, 5-Brom-salicylsäure $C_7H_5O_3Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf überschüssige Salicylsäure (Cahours, *A. ch.* [3] **13**, 99; *A.* **52**, 337). Beim Eintragen von Salicylsäure in eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff (Hübner, Heinzerling, *Z.* **1871**, 710; Hand, *A.* **234**, 133). Beim Erwärmen von Salicylsäure mit 2 At.-Gew. Brom in konz. Schwefelsäure und Eisessig (Hewitt, Kenner, Silk, *Soc.* **85**, 1228). Die Säure entsteht ferner neben anderen Produkten, wenn man Salicylsäure mit PBr_5 gelinde erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Wasser behandelt (Henry, *B.* **2**, 275). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit auf Dikaliumsalicylat unter Kühlung, neben 3.5-Dibrom-salicylsäure (S. 109) (Lassar-Cohn, Schultze, *B.* **38**, 3294; vgl. Ullmann, Kopetschni, *B.* **44** [1911], 428). Der Äthylester (S. 109) bildet sich bei der Einw. überschüssigen Broms auf Salicylsäureäthylester in trocknem Chloroform; man verseift ihn mit alkoh. Kali (Freer, *J. pr.* [2] **47**, 242). Die Säure entsteht aus 5-Brom-salicin (Syst. No. 4776) durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, neben 5-Brom-salicylaldehyd (Visser, *Ar.* **235**, 555) oder durch vorsichtige Behandlung mit Kaliumpermanganat und Kochen der entstandenen Glykosido-5-brom-salicylsäure mit starker Salzsäure, neben Glykose (van Waveren, *Ar.* **235**, 568). Aus 5-Brom-2-amino-benzoesäure mit KNO_2 und verdünnter Salzsäure beim Erwärmen (Hü., Hei.). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 161° (La.-C., Schu.), 164—165° (Hü., Hei.), 165° (van W.; Peratoner, *G.* **16**, 407), 165—166° (Freer). Beginnt bei 100° zu sublimieren (La.-C.,

SCHU.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (LA.-C., SCHU.), leicht löslich in Alkohol und Äther (CA.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (CA.; HENRY). — Bei der Destillation mit gebranntem Kalk (HÜ., BRENKEN, *B.* **6**, 170) oder mit Bariumhydroxyd (CA.) entsteht 4-Brom-phenol. Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure Bromsaligenin (Bd. VI, S. 893) (METTLER, *B.* **39**, 2939). Bei der Einw. eines auf 0° abgekühlten Gemisches von rauchender Salpetersäure und Eisessig auf eine Lösung der Säure in Eisessig wird 5-Brom-3-nitro-salicylsäure gebildet (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* **17**, 2729). Bei der Behandlung mit Phenol und PCl_3 entsteht 5-Brom-salicylsäure-phenylester (S. 109) (DIERBACH, *A.* **273**, 123). — $Cu(C_7H_4O_3Br)_2$. Gelbgrüner Niederschlag (HÜ., HEI.). — $AgC_7H_4O_3Br$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (HÜ., HEI.). — $Ba(C_7H_4O_3Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln (HÜ., HEI.). — $Pb(C_7H_4O_3Br)_2$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (HÜ., HEI.). — $PbC_7H_3O_3Br$. Nadeln (HÜ., HEI.). — $HO \cdot Fe_4O(C_7H_4O_3Br)_9$. *B.* Aus 5-brom-salicylsaurem Natrium und $FeCl_3$ in siedender wäßr. Lösung (HOPFGARTNER, *M.* **29**, 706). Krystalle mit Krystalläther (aus Chloroform + Äther). Gibt mit heißem Alkohol die Verbindung $HO \cdot Fe_4O(C_7H_4O_3Br)_8(C_6H_3OBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$ (s. S. 109 bei 5-Brom-salicylsäure-äthylester), beim Stehen mit Wasser die Verbindung $HO \cdot Fe(C_7H_4O_3Br)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — $HO \cdot Fe(C_7H_4O_3Br)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus 5-brom-salicylsaurem Natrium und $FeCl_3$ in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur (HO., *M.* **29**, 708). Aus der Verbindung $HO \cdot Fe_4O(C_7H_4O_3Br)_9$ beim Stehen mit Wasser (HO.). Dunkelvioletter krystallinischer Niederschlag.

Methyläther-5-brom-salicylsäure $C_8H_7O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 5-Brom-salicylsäure-methylester (s. u.) in Methylalkohol mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 110—120° und verseift den entstandenen Methyläther-5-brom-salicylsäure-methylester mit 30%iger Kalilauge (PERATONER, *G.* **16**, 407, 408). — Nadeln (aus Wasser). F: 119°; löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (P., *G.* **16**, 409). — Bei der Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,3) entsteht Methyläther-3.5-dibrom-salicylsäure (P., *G.* **16**, 423). — $AgC_8H_6O_3Br$. Nadeln (aus Wasser) (P., *G.* **16**, 410). — $Mg(C_8H_6O_3Br)_2 + 5H_2O$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (P., *G.* **16**, 410). — $Ca(C_8H_6O_3Br)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (P., *G.* **16**, 410). — $Ba(C_8H_6O_3Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (P., *G.* **16**, 410).

Äthyläther-5-brom-salicylsäure $C_9H_9O_3Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 5-Brom-salicylaldehyd-äthyläther mit Kaliumpermanganatlösung und verd. Natronlauge (v. KOSTANECKI, OPPELT, *B.* **29**, 245 Anm.). Man erhitzt 5-Brom-salicylsäure-methylester (s. u.) in Alkohol mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 120° und verseift den entstandenen Ester mit 30%iger Kalilauge (PERATONER, *G.* **16**, 411). — Blättchen (aus verd. Alkohol) oder Nadeln (aus Wasser). F: 130° bis 131° (P.), 131° (v. K., O.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (P.; v. K., O.). Die Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (P.). — $Ca(C_9H_8O_3Br)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (P.). — $Ba(C_9H_8O_3Br)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (P.).

Propyläther-5-brom-salicylsäure $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des aus 5-Brom-salicylsäure-methylester mit Propyljodid und Kalilauge entstehenden Propyläther-5-brom-salicylsäure-methylesters (S. 109) mit alkoh. Kaliumhydroxyd (P., *G.* **16**, 413, 414). — Nadeln (aus Wasser). F: 62—63°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung.

Isopropyläther-5-brom-salicylsäure $C_{10}H_{11}O_3Br = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des analog dem Propyläther-5-brom-salicylsäure-methylester entstehenden Isopropyläther-5-brom-salicylsäure-methylesters (P., *G.* **16**, 415). — Nadeln (aus Wasser). F: 101—102°. Gibt mit Eisensalzen keine Färbung.

Acetyl-5-brom-salicylsäure $C_9H_7O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1482).

5-Brom-salicylsäure-methylester $C_8H_7O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bildet sich in geringer Menge bei der Behandlung von Salicylsäuremethylester mit Brom, neben 3.5-Dibrom-salicylsäure-methylester (S. 110) (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 339, 340; *A.* **52**, 328). Entsteht bei der Einw. von PBr_5 auf Salicylsäuremethylester (HENRY, *B.* **2**, 275) oder besser beim Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine eiskalte Lösung von Salicylsäuremethylester in CS_2 (PERATONER, *G.* **16**, 405). Beim Lösen von 5-Brom-salicylsäure in Methylalkohol und Sättigen mit Chlorwasserstoff (P.). — Prismatische Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff), Nadeln (aus Methylalkohol). F: 61°; Kp: 264—266° (unkorr.) (P.). Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Methylalkohol und den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln (P.). Gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung (P.).

Methyläther-5-brom-salicylsäure-methylester $C_9H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei Methyläther-5-brom-salicylsäure. — Nadeln oder Blätter. F: 39—40°;

siedet unzersetzt bei 295—296° (unkorr.) (P., G. 16, 407). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln; gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (P.).

Äthyläther-5-brom-salicylsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_3Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Äthyläther-5-brom-salicylsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (P., G. 16, 413). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 49°; siedet unzersetzt bei 300—302° (unkorr.). Gibt mit Eisensalzen keine Fällung.

Propyläther-5-brom-salicylsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel Propyläther-5-brom-salicylsäure. — Öl. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 1—2°; Kp_{741}: 321—324° (korr.) (P., G. 16, 414).

Isopropyläther-5-brom-salicylsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_3Br = (CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel Isopropyläther-5-brom-salicylsäure. — Kp: 303—305° (unkorr.) (P., G. 16, 415).

5-Brom-salicylsäure-äthylester $C_9H_9O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel 5-Brom-salicylsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 49—50° (FREER, *J. pr.* [2] 47, 242). — $HO \cdot Fe_4O(C_7H_4O_3Br)_8(C_6H_3OBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Aus der Verbindung $HO \cdot Fe_4O(C_7H_4O_3Br)_9$ (s. S. 108 bei 5-Brom-salicylsäure) durch Einw. von heißem Alkohol (HOPFGARTNER, *M.* 29, 707). Krystalle mit (6 Mol.?) Krystalläther.

5-Brom-salicylsäure-phenylester (Bromsalol) $C_{13}H_9O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Salol in absol. Alkohol (ECKENROTH, *Ar.* 224, 930), Schwefelkohlenstoff (DIERBACH, *A.* 273, 123) oder Eisessig, neben Dibromsalol (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] 51, 210, 211). Bei der Behandlung von 5-Brom-salicylsäure und Phenol mit PCl_3 (D.). — Prismen (aus Alkohol) oder rhombische Säulen. F: 111,5° (K.), 112° (D.). — Gibt bei der Verseifung 5-Brom-salicylsäure (PURGOTTI, MONTI, *G.* 34 I, 277).

5-Brom-salicylsäure-amid $C_7H_6O_2NBr = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des 5-Brom-salicylsäure-phenylesters mit alkoh. Ammoniak (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] 51, 211). — Blättchen. F: 232°.

5-Brom-salicylsäure-nitril, 4-Brom-2-cyan-phenol $C_7H_4ONBr = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* Durch Kochen des 5-Brom-salicylaldoxims (Bd. VIII, S. 55) mit Essigsäureanhydrid und Verseifen der erhaltenen Acetylverbindung (AUWERS, WALKER, *B.* 31, 3042). — Nädelchen (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 158—159° (AU., W.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., W. — Gibt bei der Einw. rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur 5-Brom-3-nitro-salicylsäure-nitril (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* 17, 3043).

Acetyl-5-brom-salicylsäure-nitril $C_9H_6O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 5-Brom-salicylaldoxim (Bd. VIII, S. 55) (VISSER, *Ar.* 235, 554). — F: 60°. — Gibt bei der Verseifung mit Kalilauge 5-Brom-salicylsäure.

3.5-Dibrom-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dibrom-salicylsäure $C_7H_4O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylsäure und überschüssigem Brom (CAHOURS, *A. ch.* [3] 13, 102; *A.* 52, 338). Bei der Einw. von 5 At.-Gew. Brom auf eine Lösung von Salicylsäure in Eisessig (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* 17, 2728; vgl. EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* 28, 111) neben 2.4.6-Tribrom-phenol (ROBERTSON, *Soc.* 81, 1480) oder in Eisessig bei Gegenwart von etwas Jod neben wenig 5-Brom-salicylsäure (ROBE., *Soc.* 81, 1481). Bei der Einw. von Kaliumhypobromit auf Dikaliumsalicylat unter Kühlung (LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* 38, 3294; vgl. ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* 44 [1911], 428). Der Äthylester entsteht aus Natriumsalicylsäureäthylester und Brom in trocknem Chloroform; man verseift ihn mit einem Überschuß von alkoh. Kali (FREER, *J. pr.* [2] 47, 241). 3.5-Dibrom-salicylsäure erhält man durch Behandeln der salzsauren 3-Brom-5-amino-salicylsäure (Syst. No. 1911) in konz. wäßr. Lösung mit Natriumnitrit und Erwärmen der erhaltenen Diazoverbindung mit wenig konz. Bromwasserstoffsäure (LE., GR.). Bei der Oxydation von 3.6.8-Tribrom-4-methyl-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2464) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (PETERS, SIMONIS, *B.* 41, 836). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218—219° (PERATONER, *G.* 16, 416), 219° (HÜBNER, ROLLWAGE, *B.* 10, 1707), 221° (ROBE.), 223° (LE., GR.), 225° (FREER), 227,5° (LA.-C., SCHU.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (HÜ., ROLL.) und Äther (CA.). Zersetzt Carbonate schwierig (ROBE.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (HÜ., ROLL.). — Liefert beim Glühen mit Baryt 2.4-Dibrom-phenol (CA.). Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 220—230° unter Bildung von 2.4-Dibrom-phenol, wenig o-Brom-phenol und 2.4.6-Tribrom-phenol (PER., *G.* 16, 402). Spaltet beim Erhitzen mit Anilin bei 180° CO_2 ab (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 15, 74). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure Dibromsaligenin (Bd. VI, S. 894) (METTLER, *B.* 39, 2939). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig + Natriumnitrit 4.6-Dibrom-2-nitro-phenol (DAHMER, *A.* 333,

Br · C(CH₃):CBr · O — CO · Br

363). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,42) entsteht 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (ROBE.). Gibt beim Erhitzen mit PCl_3 in Xylol am Rückflußkühler Metaphosphorigsäure-[4.6-dibrom-2-chlorformyl-phenyl]-ester (S. 111) (R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 311, 329). Bei gelindem Erwärmen mit der äquimolekularen Menge PCl_5 in Petroläther wird 3.5-Dibrom-salicylsäure-chlorid (S. 111) erhalten (R., A., ROBI.). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Phosphorsäure-[4.6-dibrom-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (vgl. S. 112) (R. A., ROBI.; L. ANSCHÜTZ, Privatmitteilung). Bei tagelanger Einw. von überschüssigem Brom im Sonnenlicht wird eine Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung $C_7H_3O_3Br_3$ gebildet, die bei der Destillation mit Baryt 2.4.6-Tribrom-phenol liefert (CA., *A. ch.* [3] **13**, 105). — $Ba(C_7H_3O_3Br_2)_2$ + 4 H_2O. Lange Nadeln (LE., GR.). — $PbC_7H_2O_3Br_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser LE., GR.).

Methyläther-3.5-dibrom-salicylsäure $C_8H_6O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 3.5-Dibrom-salicylsäure-methylester (s. u.) mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in Methylalkohol auf 110—120° und verseift den entstandenen Methyläther-3.5-dibrom-salicylsäure-methylester (PERATONER, *G.* **16**, 416). Entsteht auch in kleiner Menge bei längerem Stehen von Methyläther-5-brom-salicylsäure (S. 108) mit Salpetersäure (D: 1,3) (P., *G.* **16**, 423). Beim Behandeln von 3.5-Dibrom-2-methoxy-1-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 505) mit Salpetersäure (D: 1,3) (P., *G.* **16**, 423). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) auf 5-Brom-2-methoxy-1-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 505), neben Methyläther-5-brom-x-nitro-salicylsäure (P., *G.* **16**, 421). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193—194°; sehr wenig löslich in Wasser (P., *G.* **16**, 417). — $Ba(C_8H_5O_3Br_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Reichlich löslich in kaltem Wasser (P., *G.* **16**, 418).

Äthyläther-3.5-dibrom-salicylsäure $C_9H_8O_3Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 3.5-Dibrom-salicylsäure-methylester mit Äthyljodid und methylalkoholischem Kali auf 110—120° und verseift mit alkoh. Kali (P., *G.* **16**, 419). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 155—156°. Wenig löslich in heißem Wasser.

Acetyl-3.5-dibrom-salicylsäure $C_9H_6O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-salicylsäure durch Acetylierung (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1481). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 156°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln.

3.5-Dibrom-salicylsäure-methylester $C_8H_6O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen 5-Brom-salicylsäure-methylester bei der Behandlung von Salicylsäure-methylester mit Brom (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 339, 341; *A.* **52**, 328). Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 3.5-Dibrom-salicylsäure mit Chlorwasserstoff (PERATONER, *G.* **16**, 416). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 3.5-Dibrom-salicylsäure (LASSAR-COHN, SCHULTZE, *B.* **38**, 3296). Aus 3.5-Dibrom-salicylsäure-chlorid (S. 111) und Methylalkohol (R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 325). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148° bis 149° (P.), 149° (R. A., R.), 156° (L.-C., SCH.). Kp_{12}: 181° (R. A., R.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther (P.).

Methyläther-3.5-dibrom-salicylsäure-methylester $C_9H_8O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei Methyläther-3.5-dibrom-salicylsäure. — Nadeln. F: 53°; sehr leicht löslich (PERATONER, *G.* **16**, 418, 422).

Äthyläther-3.5-dibrom-salicylsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der Äthyläther-3.5-dibrom-salicylsäure mit Chlorwasserstoff (P., *G.* **16**, 419). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 43—44°. Sehr leicht löslich.

3.5-Dibrom-salicylsäure-äthylester $C_9H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. überschüssigen Broms auf Salicylsäureäthylester (CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 364; *A.* **52**, 332). Eine weitere Bildung s. S. 109 bei 3.5-Dibrom-salicylsäure. Aus 3.5-Dibrom-salicylsäure-chlorid und Alkohol (R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 325). — Tafeln (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (SCHWANTKE, *A.* **346**, 326; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 498). F: 100—101° (FREER, *J. pr.* [2] **47**, 241), 101° (R. A., R.). Kp_{16}: 184° (R. A., R.). Schwer löslich in Wasser (F.). — Natriumamalgam in alkoh. Lösung reduziert zu Salicylsäure (F.).

3.5-Dibrom-salicylsäure-phenylester (Dibromsalol) $C_{13}H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine heiße alkoh. Lösung von Salicylsäurephenylester (ECKENROTH, WOLF, *B.* **26**, 1463). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (E., W.). — Beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von Dibromsalol mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,42) oder beim Überleiten von aus Bleinitrat entwickeltem NO_2 über Dibromsalol wird 3-Brom-5-nitro-salicylsäure-phenylester gebildet (PURGOTTI, MONTI, *G.* **34 I**, 272). Gibt bei der Verseifung 3.5-Dibrom-salicylsäure (E., W.).

3.5-Dibrom-salicylsäure-[4-brom-phenyl]-ester (Tribromsalol) $C_{13}H_7O_3Br_3$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Eintragen von Salol in die 8-fache Menge eiskalten Broms (ROSENBERG, D. R. P. 94284; *Frdl.* **4**, 1187; vgl. KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 212). Man schmilzt 1 Mol.-Gew. 3.5-Dibrom-salicylsäure und 1 Mol.-Gew. p-Brom-phenol bei ca. 210° zusammen und fügt tropfenweise 1/3 Mol.-Gew. $POCl_3$ hinzu (R., D. R. P. 96105; *Frdl.* **5**, 749). — Nadeln (aus Eisessig oder Chloroform). F: 195°; schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Eisessig und Aceton, sehr leicht in Benzol und Chloroform (R., D. R. P. 94284). — Natronlauge spaltet in 3.5-Dibrom-salicylsäure und 4-Brom-phenol (R., D. R. P. 94284). Liefert mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 108° bis 109° (R., D. R. P. 94284).

3.5-Dibrom-salicylsäure-α-naphthylester $C_{17}H_{10}O_3Br_2$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Behandlung von Salicylsäure-α-naphthylester (S. 80) in alkoh. Lösung mit Brom (ECKENROTH, WOLF, *B.* **26**, 1463). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Schwefelkohlenstoff. — Gibt bei der Verseifung 3.5-Dibrom-salicylsäure.

3.5-Dibrom-salicylsäure-β-naphthylester $C_{17}H_{10}O_3Br_2$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Behandlung von Salicylsäure-β-naphthylester in alkoh. Lösung mit Brom (E., W., *B.* **26**, 1464). — Nadeln (aus Eisessig). F: 191°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, löslich in Äther, Alkohol, Eisessig. — Durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure in Eisessig und Verseifen des Reaktionsproduktes wird 3.5-Dibrom-4.6-dinitro-salicylsäure (S. 124) erhalten.

3.5-Dibrom-salicylsäure-chlorid $C_7H_3O_2ClBr_2$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf 3.5-Dibrom-salicylsäure (EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 111) in Petroläther (R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 324) unter Erwärmen. — Krystalle (aus Ligroin). F: 83—85° (E., J.), 86,5° (R. A., R.), 87° (R. A., *B.* **30**, 222). Ist sehr unbeständig und gibt beim Kochen mit Ligroin, sowie beim Stehen im Vakuumexsiccator HCl ab (E., J.). — Liefert beim langsamen Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter 12 mm Druck das niedrigerschmelzende Poly-[3.5-dibrom-salicylid] (s. u.) (R. A., R.). Geht beim Erwärmen mit Wasser in 3.5-Dibrom-salicylsäure über (R. A., R.). Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 100° Phosphorsäure-[4.6-dibrom-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (vgl. S. 112) (R. A., R.; L. ANSCHÜTZ, Privatmitteilung). Liefert mit Natriummalonester 6.8-Dibrom-2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(3)-äthylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2620), mit Natriumcyanessigester 6.8-Dibrom-2.4-dioxo-3-cyan-chroman (Syst. No. 2620) und mit Natriumacetessigester 6.8-Dibrom-2.4-dioxo-3-acetyl-chroman (Syst. No. 2494) (R. A., LÖWENBERG, *A.* **368**, 29, 31, 32). Bei Einw. von Pyridin auf eine Lösung des Chlorids in Aceton bei —10° wird ein Poly-[3.5-dibrom-salicylid] gebildet (E., J.).

Br·C₆H₂(Br)<CO·CH·CO₂·C₂H₅ / O·CO>

Poly-[3.5-dibrom-salicylid] von Earle, Jackson $[C_7H_2O_2Br_2]_x$. *B.* Bei Einw. von Pyridin auf eine Lösung des 3.5-Dibrom-salicylsäure-chlorids in Aceton bei ca. —10° (EARLE, JACKSON, *Am. Soc.* **28**, 112). — Niederschlag geht beim Erhitzen zwischen ca. 123° und 223° in eine dicke braune Flüssigkeit über. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Niedrigerschmelzendes Poly-[3.5-dibrom-salicylid] von R. Anschütz, Robitsek $[C_7H_2O_2Br_2]_x$. *B.* Beim langsamen Erhitzen des 3.5-Dibrom-salicylsäure-chlorids über seinen Schmelzpunkt bei 12 mm Druck (R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 328). — Pulver (aus Chloroform durch Alkohol) von zweifelhafter Einheitlichkeit. Wird bei 220° glasig und schmilzt bei 230°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in siedendem Xylol. — Verändert sich beim Liegen. Gibt beim langsamen Erhitzen auf 245—260° das höherschmelzende Poly-[3.5-dibrom-salicylid] (s. u.).

Höherschmelzendes Poly-[3.5-dibrom-salicylid] von R. Anschütz, Robitsek $[C_7H_2O_2Br_2]_x$. *B.* Bei langsamem Erhitzen des niedrigerschmelzenden Poly-[3.5-dibrom-salicylids] auf 245—260° (R. A., R., *A.* **346**, 328). — Pulver. Schmilzt oberhalb 285°. Unlöslich in Alkalien, Säuren und organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in siedendem Xylol.

Metaphosphorigsäure-[4.6-dibrom-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [4.6-Dibrom-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit $C_7H_2O_3ClBr_2P$ = $OP\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot COCl$[1]. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-salicylsäure mit PCl_3 in Xylol am Rückflußkühler (R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 311. 329). — F: 75—76°. Kp_{12}: 210°. Ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich; raucht an der Luft. — Gibt bei der Zersetzung mit Wasser 3.5-Dibrom-salicylsäure. Addiert Chlor.

---

[1]) Vgl. Anm. S. 86.

Phosphorsäure-[4.6-dibrom-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid, [4.6-Dibrom-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-tetrachlorid $C_7H_2O_2Cl_5Br_2P = Cl_4P\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot COCl$. Als solches ist nach L. ANSCHÜTZ (Privatmitteilung vom 25. 9. 1926) die entsprechend der bisherigen Formulierung in Bd. VI, S. 361 als Phosphorsäure-[4.6-dibrom-2-trichlormethyl-phenylester]-dichlorid $C_7H_2O_2Cl_5Br_2P = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CCl_3$ angeführte Verbindung aufzufassen.

3.5-Dibrom-salicylsäure-amid $C_7H_5O_2NBr_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Versetzen einer konz. wäßr. Lösung von Salicylamid mit Bromwasser in der Wärme (SPILKER, *B.* **22**, 2769). Beim Kochen von Dibromsalol (S. 110) mit alkoh. Ammoniak (KAUSCHKE, *J. pr.* [2] **51**, 211). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183° (Zers.) (SP.), 170° (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol; löslich in Alkalien; die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rötlichviolett gefärbt (SP.). — Gibt in alkal. Lösung mit Kaliumhypobromit in der Kälte 5.7-Dibrom-2-oxo-benzoxazol-dihydrid-(2.3) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4278) (MC COY, *Am.* **21**, 118).

Br·C₆H₂(Br)<NH·CO·O> [Formel]

3.5-Dibrom-salicylsäure-nitril, 4.6-Dibrom-2-cyan-phenol $C_7H_3ONBr_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CN$. *B.* Aus Salicylsäurenitril und Brom (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3042). — Dünne Nadeln (aus Benzol + Ligroin) oder derbe Prismen (aus Alkohol oder Benzol). Beide Formen schmelzen bei 167—168°; ein Gemisch beider schmilzt aber bei 163°. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., W.

3.5-Dibrom-salicylsäure-amidoxim, 3.5-Dibrom-salicenylamidoxim $C_7H_6O_2N_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung von 3.5-Dibrom-2-oxy-thiobenzamid (S. 134) mit einer Lösung äquivalenter Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Soda (SPILKER, *B.* **22**, 2777). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in $CHCl_3$, Ligroin und Benzol. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt. — $Cu(C_7H_5O_2N_2Br_2)_2$. Grünlicher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4.5-Dibrom-2-oxy-benzoesäure, 4.5-Dibrom-salicylsäure $C_7H_4O_3Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure (Syst. No. 1903) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen OH (HÜBNER, SMITH, *B.* **10**, 1706; *A.* **222**, 192). — Nadeln. F: 218°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

3-Jod-2-oxy-benzoesäure, 3-Jod-salicylsäure $C_7H_5O_3I = HO\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Jod-salicylsäure und 3.5-Dijod-salicylsäure beim Kochen von gleichen Teilen Salicylsäure und Jod mit 80%igem Alkohol (MILLER, *A.* **220**, 120, 125; vgl. auch LAUTEMANN, *A.* **120**, 301; LIECHTI, *A. Spl.* **7**, 133; DEMOLE, *B.* **7**, 1437; WESELSKY, *A.* **174**, 103; BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* **15**, 458). Durch Einw. von Jod-Jodkalium-Lösung auf 3-Hydroxymercuri-salicylsäure-anhydrid (Syst. No. 2354) (DIMROTH, *B.* **35**, 2873). — Nadeln (aus Wasser). F: 197—198° (DI.), 198° (M.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (M.). — Liefert beim Schmelzen mit Kali 2.3-Dioxy-benzoesäure (M.). — $Ba(C_7H_4O_3I)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. 1 Tl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 8° in 190 Tln. Wasser (M.).

5-Jod-2-oxy-benzoesäure, 5-Jod-salicylsäure $C_7H_5O_3I = HO\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Neben 3-Jod-salicylsäure und 3.5-Dijod-salicylsäure beim Kochen von gleichen Teilen Salicylsäure und Jod in 80%igem Alkohol (MILLER, *A.* **220**, 123; vgl. auch LAUTEMANN, *A.* **120**, 301; LIECHTI, *A. Spl.* **7**, 133; DEMOLE, *B.* **7**, 1437; WESELSKY, *A.* **174**, 103; BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* **15**, 458). Beim Erwärmen von 5-Diazo-salicylsäure (Syst. No. 2201) mit Jodwasserstoffsäure (SCHMITT, *J.* **1864**, 384; GOLDBERG, *J. pr.* [2] **19**, 368; vgl. HÜBNER, *B.* **12**, 1347). Neben 5-Jod-salicylaldehyd bei der Oxydation des 5-Jod-salicins (Syst. No. 4776) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (VISSER, *Ar.* **235**, 559). Durch vorsichtige Oxydation von 5-Jod-salicin mit Kaliumpermanganat und Kochen der entstandenen Glykosido-5-jod-salicylsäure mit Salzsäure (VAN WAWEREN, *Ar.* **235**, 568). — Nadeln (aus Wasser). F: 193,5° (FRANKLAND, *Soc.* **37**, 749), 196° (G.), 197° (M.) Schwer löslich in Wasser (M.; V.), leicht in Alkohol (V.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 706,5 Cal., bei konst. Druck: 706,4 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1099). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (G.). — Zerfällt bei raschem Erhitzen in CO_2 und 4-Jod-phenol (G.). Gibt beim Nitrieren 5-Jod-3-nitro-salicylsäure (HÜ.). Liefert beim Schmelzen mit Kali 2.5-Dioxy-benzoesäure (G.; M.). — $NaC_7H_4O_3I$. Gelbliche Blättchen (v. WA.; vgl. LI.). — $NaC_7H_4O_3I + H_2O$. Säulen. Leicht löslich (HÜ.). — $KC_7H_4O_3I$. Krystalle. Leicht löslich (v. WA.; vgl. LI.). — $AgC_7H_4O_3I$. Gelblicher Niederschlag. Unlöslich in Wasser (HÜ.). —

$Mg(C_7H_4O_3I)_2 + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich (Hü.). — $Ca(C_7H_4O_3I)_2 + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich (Hü.). — $Ba(C_7H_4O_3I)_2 + 4H_2O$. Schuppen (Hü.; M.). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 8° in 120—125 Tln. Wasser (M.). — $Pb(C_7H_4O_3I)_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (Hü.).

5-Jod-salicylsäure-äthylester $C_9H_9O_3I = HO\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 5-jod-salicylsaurem Silber mit Äthyljodid in Alkohol (SCHMITT, *J.* **1864**, 385). — Nadeln. F: 70—71°. Zersetzt sich beim Destillieren.

Acetyl-5-jod-salicylsäure-nitril $C_9H_6O_2NI = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 5-Jod-salicylaldoxim (Bd. VIII, S. 56) (VISSER, *Ar.* **235**, 559). — Tafeln. F: 79°. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 5-Jod-salicylsäure.

5-Chlor-3-jod-2-oxy-benzoesäure, 5-Chlor-3-jod-salicylsäure $C_7H_4O_3ClI = HO\cdot C_6H_2ClI\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FILIPPI, *Arch. Farmacologia sperim.* **30** [1920], 122; *C.* **1921** III, 1174. — *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 5-Chlor-salicylsäure mit Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd (SMITH, KNERR, *Am.* **8**, 95). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 224°; schwer löslich, selbst in kochendem Wasser; die Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt (S., K.). — $NaC_7H_3O_3ClI + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (S., K.). — $Mg(C_7H_3O_3ClI)_2 + 5^1/_2H_2O$. Blättchen. Löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_7H_3O_3ClI)_2 + 5H_2O$. Nadeln (S., K.). — $Ba(C_7H_3O_3ClI)_2 + 4^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (S., K.). — $Zn(C_7H_3O_3ClI)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (S., K.).

Methylester $C_8H_6O_3ClI = HO\cdot C_6H_2ClI\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5-chlor-3-jod-salicylsaurem Silber mit Methyljodid in Alkohol am Rückflußkühler (S., K., *Am.* **8**, 97). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°.

Äthylester $C_9H_8O_3ClI = HO\cdot C_6H_2ClI\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tafeln. Leicht löslich in heißem Alkohol (S., K., *Am.* **8**, 98).

3.5-Dijod-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dijod-salicylsäure $C_7H_4O_3I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 3-Jod- und 5-Jod-salicylsäure beim Kochen von gleichen Teilen Salicylsäure und Jod in 80%igem Alkohol (LAUTEMANN, *A.* **120**, 301, 304; vgl. MILLER, *A.* **220**, 120), neben Jodsalicylsäure bei der Einw. von Jod auf die alkoh. Lösung der Salicylsäure bei Gegenwart von Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* **174**, 103), beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod in Gegenwart von Alkali (LAU., *A.* **120**, 300, 304; vgl. KEKULÉ, *A.* **131**, 226) oder mit Jod und Jodsäure in Wasser (LIECHTI, *A. Spl.* **7**, 133, 141; DEMOLE, *B.* **7**, 1437, 1439; vgl. KE., *A.* **131**, 231), beim Erwärmen von trocknem Silbersalicylat mit Jod (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* **15**, 458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220—230° (Zers.) (DE.; R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, SCHMITZ, *A.* **346**, 330). Löslich in 1428 Tln. Wasser bei 15° und in 656 Tln. kochendem Wasser (LI.), leicht löslich in Alkohol und Äther (LAU.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 700,2 Cal., bei konstantem Druck: 699,9 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **130**, 1099). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (LAU.). — Beim Erwärmen mit überschüssigem PCl_3 wird Metaphosphorigsäure-[4.6-dijod-2-chlorformyl-phenyl]-ester (S. 114) gebildet (R. A., Ro., SCH., *A.* **346**, 335). Liefert bei gelindem Erwärmen bis auf 60° mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge PCl_5 in Benzol das 3.5-Dijod-salicylsäure-chlorid (S. 114) (R. A., Ro., SCH.). Bei 10-stdg. Erhitzen mit der dimolekularen Menge PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 100° wird Phosphorsäure-[4.6-dijod-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (vgl. S. 114) erhalten (R. A., Ro., SCH.; L. ANSCHÜTZ, Privatmitteilung). — $NH_4C_7H_3O_3I_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. Löslich in 316 Tln. Wasser von 20°; löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther (LI.). — $NaC_7H_3O_3I_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Löslich in 49,6 Tln. Wasser bei 20°, ziemlich leicht löslich in Alkohol, kaum in Äther (LI.). — $KC_7H_3O_3I_2 + {}^1/_2H_2O$. Prismen. Löslich in 180,7 Tln. Wasser von 20°, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther (LI.). — $Ca(C_7H_3O_3I_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in 1160 Tln. Wasser von 18° (LI.). — $Ba(C_7H_3O_3I_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 1350 Tln. Wasser von 18°; sehr wenig löslich in Alkohol, noch schwerer in Äther (LI.). — $BaC_7H_2O_3I_2 + 1^1/_2H_2O$. Tafeln. Äußerst wenig löslich in Wasser (LI.).

Methylester $C_8H_6O_3I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Behandlung von Salicylsäuremethylester mit einer Jod-Jodkalium-Lösung in Gegenwart von Alkali oder mit einer alkoh. Jodlösung in Gegenwart von Quecksilberoxyd (GALLINEK, COURANT, D. R. P. 94097; *Frdl.* **4**, 1104). Beim Erhitzen von 3.5-dijod-salicylsaurem Kalium mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (G., C.). Aus 3.5-Dijod-salicylsäure-chlorid und Methylalkohol (G., C.; R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, SCHMITZ, *A.* **346**, 331). — Nadeln. F: 110° (G., C.; R. A., R., SCH.). Kp_{17}: 221° (teilweise Zers.) (R. A., R., SCH.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol oder Äther, sehr wenig in Wasser (G., C.).

Äthylester $C_9H_8O_3I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung der 3.5-Dijod-salicylsäure mit Chlorwasserstoff (GALLINEK, COURANT, D. R. P. 94097; *Frdl.* **4**, 1104). Beim Kochen von 3.5-dijod-salicylsaurem Silber mit Alkohol und Äthylbromid am Rückflußkühler (G., C.). Aus 3.5-Dijod-salicylsäure-chlorid und Alkohol (R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, SCHMITZ, *A.* **346**, 332). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132° (G., C.), 133° (R. A., R., SCH.). Zersetzt sich beim Destillieren unter vermindertem Druck oberhalb 200° (R. A., R., SCH.). In Alkohol und Äther schwerer löslich als der Methylester; sehr wenig löslich in Wasser (G., C.). Als ungiftiger, geruchloser Ersatz für Jodoform vorgeschlagen (G., C.).

Phenylester $C_{13}H_8O_3I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Behandlung von Salol mit Jod in alkoh. Lösung in Gegenwart von Quecksilberoxyd (HERZFELD, D. R. P. 87670; *Frdl.* **4**, 1103). — Nadeln (aus Eisessig und Alkohol oder Äther). F: 135°.

Chlorid $C_7H_3O_2ClI_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dijod-salicylsäure mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge PCl_5 in Benzol auf 60° (R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, SCHMITZ, *A.* **346**, 330; vgl. R. A., *B.* **30**, 221; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 92537; *Frdl.* **4**, 157). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther oder Ligroin). F: 97—98° (A. G. f. A., D. R. P. 92537; *Frdl.* **4**, 157; R. A., R., SCH.). — Beim Erhitzen unter 15 mm Druck über den Schmelzpunkt entsteht vorwiegend das höherschmelzende, bei raschem Erhitzen unter 15 mm Druck über 150° hauptsächlich das niedrigerschmelzende Poly-[3.5-dijod-salicylid] (s. u.) (R. A., R., SCH., *A.* **346**, 333, 334). 3.5-Dijod-salicylsäure-chlorid gibt beim Erwärmen mit Wasser die 3.5-Dijod-salicylsäure (R. A., R., SCH.). Liefert mit Natriummalonester 6.8-Dijod-2.4-dioxo-chroman-carbonsäure-(3)-äthylester (siehe nebenstehende Formel) (Syst. No. 2620); mit Natriumcyanessigester 6.8-Dijod-2.4-dioxo-3-cyan-chroman (Syst. No. 2620); mit Natriumacetessigester 6.8-Dijod-2.4-dioxo-3-acetyl-chroman (Syst. No. 2494) (R. A., SCH., *A.* **368**, 35, 37, 40).

$I\cdot$ [Ring] $CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; $O\cdot CO$; I

Niedrigerschmelzendes Poly-[3.5-dijod-salicylid] $[C_7H_2O_2I_2]_x$. *B.* Bei raschem Erhitzen von 3.5-Dijod-salicylsäure-chlorid unter 15 mm Druck auf 150°, neben geringen Mengen des höherschmelzenden Poly-[3.5-dijod-salicylids] (R. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, SCHMITZ, *A.* **346**, 334). — Krystallkrusten (aus Xylol). F: 101°. Löslich in Xylol, sehr wenig löslich in Chloroform.

Höherschmelzendes Poly-[3.5-dijod-salicylid] $[C_7H_2O_2I_2]_x$. *B.* Beim Erhitzen des 3.5-Dijod-salicylsäure-chlorids unter 15 mm Druck über seinen Schmelzpunkt, neben wenig niedrigerschmelzendem Poly-[3.5-dijod-salicylid] (R. A., R., SCH., *A.* **346**, 333). — Chloroformhaltiges Pulver (aus Chloroform durch Alkohol). Gibt bei 100° Chloroform ab; wird bei 120° glasig und schmilzt gegen 145°. Sehr leicht löslich in Chloroform und kaltem Xylol. — Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Jod.

Metaphosphorigsäure-[4.6-dijod-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [4.6-Dijod-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit $C_7H_2O_3ClI_2P = OP\cdot O\cdot C_6H_2I_2\cdot COCl$[1]. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dijod-salicylsäure mit überschüssigem PCl_3 (R. A., R., SCH., *A.* **346**, 335). — Gelbgrüne Krystalle. F: 126°. Zersetzt sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck. — Gibt bei der Zersetzung mit Wasser leicht 3.5-Dijod-salicylsäure. Addiert Chlor.

Phosphorsäure-[4.6-dijod-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid, [4.6-Dijod-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-tetrachlorid $C_7H_2O_2Cl_5I_2P = Cl_4P\cdot O\cdot C_6H_2I_2\cdot COCl$. Als solches ist nach L. ANSCHÜTZ (Privatmitteilung vom 25. 9. 1926) die entsprechend der bisherigen Formulierung in Bd. VI, S. 364 als Phosphorsäure-[4.6-dijod-2-trichlormethyl-phenylester]-dichlorid $C_7H_2O_2Cl_5I_2P = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_2I_2\cdot CCl_3$ angeführte Verbindung aufzufassen.

5-Nitroso-2-oxy-benzoesäure, 5-Nitroso-salicylsäure $C_7H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Chinon-oxim-(4)-carbonsäure-(2) $(O:)C_6H_3(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$, Syst. No. 1311.

3-Nitro-2-oxy-benzoesäure, 3-Nitro-salicylsäure $C_7H_5O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoh. Kalilauge auf 140° (HASSE, *B.* **10**, 2187). Beim Eintragen von Salicylsäure in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig in der Kälte, neben 5-Nitro-salicylsäure (HÜBNER, *A.* **195**, 7; vgl. HÜ., HALL, *B.* **7**, 1320; HÜ., SCHAUMANN, *B.* **12**, 1346).

[1]) Vgl. Anm. S. 86.

Ältere Arbeiten über Bildung aus Salicylsäure: MARCHAND, *J. pr.* [1] **26**, 397; GERHARDT, *A. ch.* [3] **7**, 225; *A.* **45**, 26; CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 345; *A.* **52**, 329; WERTHER, *J. pr.* [1] **76**, 453; *J.* **1859**, 310. 3-Nitro-salicylsäure entsteht ferner neben 5-Nitro-salicylsäure bei der Oxydation des Salicins (Syst. No. 4776) mit Salpetersäure (PIRIA, *J. pr.* [1] **36**, 341; *A.* **56**, 63; **97**, 253; MAJOR, *J.* **1854**, 628; STRECKER, *A.* **105**, 301; WERTHER, *J. pr.* [1] **76**, 453; SCHIFF, *A.* **154**, 21; SCHIFF, MASINO, *A.* **198**, 257). Ein Gemisch von 3- und 5-Nitro-salicylsäure entsteht auch bei der Oxydation des Indigos (Syst. No. 3599) mit Salpetersäure (CHEVREUL, *A. ch.* [1] **72**, 131; BUFF, *Berzelius' Jahresber.* **8**, 281; **9**, 246; DUMAS, *A. ch.* [3] **2**, 224; *Berzelius' Jahresber.* **22**, 407; MARCHAND, *J. pr.* [1] **26**, 385; WERTHER, *J. pr.* [1] **76**, 451; SCHIFF, MASINO, *A.* **198**, 260). — *Darst.* Man gießt rasch 1 Liter auf 60° erwärmte Schwefelsäure (D: 1,52) in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch aus 100 g Salicylsäure, 170 g Natriumnitrit und 150 g Wasser und fügt, falls die Masse noch nicht rot geworden ist, noch ca. 100 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Nach dem Erkalten filtriert man und kocht den Niederschlag mit Wasser, um beigemengtes 2-Nitro-phenol zu entfernen (DENINGER, *J. pr.* [2] **42**, 551). — Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (v. LANG, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **61** II, 201; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 499). Nadeln mit Krystallessigsäure (aus Eisessig), die an der Luft die Essigsäure verlieren (HIRSCH, *B.* **33**, 3240). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 123° (HASSE), 125° (HÜ.), wasserfrei bei 143° (HASSE), 144° (HÜ.; HIRSCH, *B.* **33**, 3240). 1 Tl. wasserfreier Säure löst sich in 770 Tln. Wasser bei 15,5° (SCHIFF, MASINO, *A.* **198**, 265). Leicht löslich in Alkohol, Äther (HASSE; HÜ.), $CHCl_3$, Benzol (HÜ.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,57 \times 10^{-2}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 260). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 744, 746. Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (HASSE; HÜ.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und 2-Nitro-phenol (HÜ., HALL, *B.* **8**, 1221; HÜ., *A.* **195**, 41); dieselben Spaltprodukte entstehen beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure im Einschlußrohr auf 150° (DEN.). Bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid entsteht 3-Amino-salicylsäure (Syst. No. 1911) (DEN.), desgl. bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig (HÜ., *A.* **195**, 37). Beim Kochen mit Natriumdisulfit entsteht 3-Amino-salicylsäure-sulfonsäure-(x) (TURNER, D. R. P. 123115; *Frdl.* **6**, 171; *C.* **1901** II, 716). Über die Einw. von Jod auf 3-Nitro-salicylsäure vgl. PIRIA, *Annali delle Università Toscane* 1 II [1846], 143; *A.* **198**, 268. Bei der Einw. eisgekühlter rauchender Salpetersäure entstehen 3.5-Dinitro-salicylsäure und 2.6-Dinitro-phenol (HÜBNER, *A.* **195**, 53; vgl. HÜ., BABCOCK, SCHAUMANN, *B.* **12**, 1346). 3-Nitro-salicylsäure liefert mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge PCl_5 in Petroläther 3-Nitro-salicylsäure-chlorid (R. ANSCHÜTZ, WEBER, *A.* **346**, 338; vgl. R. AN., *B.* **30**, 222). Wird von rauchender Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert, in der Wärme zerstört (HIRSCH). Gibt mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff den 3-Nitro-salicylsäure-methylester (s. u.) (KELLER, *Ar.* **246**, 42). Über Produkte der Einw. von Dimethylsulfat auf das Dikaliumsalz der 3-Nitro-salicylsäure vgl.: KELLER, *Ar.* **246**, 45.

Salze: HÜBNER, *A.* **195**, 31, 32, 33. $NaC_7H_4O_5N$. Gelbrote Blättchen. — $KC_7H_4O_5N$. Gelbe Nadeln. In heißem Wasser sehr leicht löslich. — $AgC_7H_4O_5N$. Farblose, oft rötlich gefärbte Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser; die Lösung schwärzt sich am Licht. — $MgC_7H_3O_5N + 2 H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_7H_4O_5N)_2$ (bei 150°). Gelbrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4O_5N)_2$. Goldgelbe Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem. — $BaC_7H_3O_5N + 1^1/_2 H_2O$. Blutrote Nadeln. Schwer löslich in kochendem, kaum in kaltem Wasser. — $PbC_7H_3O_5N$. Gelber Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Äthyläther-3-nitro-salicylsäure $C_9H_9O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Äthyläther-3-nitro-salicylsäure-äthylesters (S. 116) mit der berechneten Menge alkoh. Kali (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 435). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 96—97°.

3-Nitro-salicylsäure-methylester $C_8H_7O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen der siedenden methylalkoholischen Lösung der 3-Nitro-salicylsäure mit Chlorwasserstoff (KELLER, *Ar.* **246**, 42). Aus Salicylsäuremethylester durch Behandlung der äther. Lösung mit nitrosen Gasen (aus $As_2O_3 + HNO_3$), neben 5-Nitro-salicylsäure-methylester (SMITH, KNERR, *Am.* **8**, 99). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 93° (KE.), 94° (S., KN.).

3-Nitro-salicylsäure-äthylester $C_9H_9O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der 3-Nitro-salicylsäure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 434). Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-salicylsäure und Äthyljodid bei 140° bis 190° (HÜBNER, *A.* **195**, 34). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 44° (HÜ., HALL, *B.* **8**, 1216), 44,5° (Z.). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol (HÜ.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 612. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° 3-Nitro-salicylsäure-amid (S. 116) (HÜ.). — $NaC_9H_8O_5N$. Gelbrote Nadeln. Wenig löslich in Alkohol (HÜ.). — $AgC_9H_8O_5N$. Orangeroter Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (HÜ.).

Äthyläther-3-nitro-salicylsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz der 3-Nitro-salicylsäure und Äthyljodid bei 200° (HÜBNER, *A.* **195**, 35). Aus dem Silbersalz des 3-Nitro-salicylsäure-äthylesters mit Äthyljodid bei 130° (HÜ., HALL, *B.* **8**, 1216; HÜ., *A.* **195**, 35) oder aus dem Kaliumsalz des Äthylesters mit Äthylbromid bei 150° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] **43**, 434). — Schwach hellgelbes, dickflüssiges Öl. Kp_{40}: gegen 175° (Z.). Wenig löslich in Alkohol (HÜ., HALL, *B.* **8**, 1216; HÜ.), unlöslich in Wasser (HÜ.). Gibt bei der Verseifung mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge die entsprechende Äthyläthersäure (S. 115) (Z.). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak bei 130° bis 160° wird 3-Nitro-2-amino-benzoesäure-äthylester (Syst. No. 1903) gebildet (Z.; vgl. HÜ.).

3-Nitro-salicylsäure-phenylester, β-Nitrosalol $C_{13}H_9O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-salicylsäure mit Phenol und Phosphoroxychlorid auf 100° (KNEBEL, *J. pr.* [2] **43**, 381; vgl. NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 136). — Prismen (aus Alkohol). F: 102° (N., Ch. F. v. H.), 101° (K.).

Acetyl-3-nitro-salicylsäure-phenylester $C_{15}H_{11}O_6N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-salicylsäure-phenylester mit Essigsäureanhydrid (KNEBEL, *J. pr.* [2] **43**, 382). — Krystalle. F: 95°.

3-Nitro-salicylsäure-chlorid $C_7H_4O_4NCl = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf 3-Nitro-salicylsäure (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222) in Petroläther (R. A., WEBER, *A.* **346**, 338). — Platten (aus Petroläther + Benzol). F: 59—61° (R. A., W.). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser die 3-Nitro-salicylsäure (R. A., W.).

3-Nitro-salicylsäure-amid $C_7H_6O_4N_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-salicylsäure-äthylester und alkoh. Ammoniak bei 100° (HÜBNER, *A.* **195**, 35). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol, Wasser oder $CHCl_3$). F: 145—146°. Gibt mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung. — $Ca(C_7H_5O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Gelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 2H_2O$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser. — $HO\cdot PbC_7H_5O_4N_2 + 2H_2O$. Tiefgelber Niederschlag. Kaum löslich in Wasser.

4-Nitro-2-oxy-benzoesäure, 4-Nitro-salicylsäure $C_7H_5O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von 2 g 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure mit 1,2 g Ätzkalk und 5—6 ccm Wasser unter Zusatz von 0,1 g Kupfer auf 160—170° (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 360). Durch Behandeln von 4-Nitro-2-amino-benzoesäure mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (SEIDEL, BITTNER, *M.* **23**, 431; S., *B.* **34**, 4352). — Farblose Nadeln (aus Wasser), orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmeckt bitter (S., B.). Färbt sich bei 220° dunkel; F: 226° (U., W.), 235° (S.; S., B.). Leicht löslich in siedendem Wasser (U., W.), Alkohol (S., B.; U., W.) und Eisessig (U., W.), löslich in Chloroform (S., B.), sehr wenig löslich in kaltem Benzol (U., W.), unlöslich in Ligroin (S., B.). Gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung (S., B.; U., W.).

Phenyläther-4-nitro-salicylsäure, 5-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_5N = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 0,46 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol 4 g Phenol und 2 g 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure, verjagt den Methylalkohol und erhitzt nach Zusatz von 0,1 g Kupfer auf 180° (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 361). — Blättchen (aus Benzol). F: 156°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in siedendem Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

5-Nitro-2-oxy-benzoesäure, 5-Nitro-salicylsäure $C_7H_5O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von Nitromalondialdehyd (Bd. I, S. 766) mit Acetessigester in Gegenwart von Natronlauge (HILL, *Am.* **24**, 9). Beim Erhitzen von 4-Nitro-phenol mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoh. Kalilauge auf 100° (HASSE, *B.* **10**, 2188). Beim Kochen des 6-Chlor-3-nitro-benzaldoxims (Bd. VII, S. 262) mit Natronlauge (V. MEYER, *B.* **26**, 1253). Beim Kochen der 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit überschüssiger Kalilauge (D: 1,4) (PURGOTTI, CONTARDI, *G.* **32** I, 536). Als Hauptprodukt beim Einleiten der beim Erhitzen von Bleinitrat entstehenden Dämpfe in eine kalt gesättigte Lösung von Salicylsäure in Eisessig (HÜBNER, *A.* **195**, 7). Ältere Arbeiten über Bildung aus Salicylsäure: MARCHAND, *J. pr.* [1] **26**, 397; GERHARDT, *A. ch.* [3] **7**, 225; *A.* **45**, 26; CAHOURS, *A. ch.* [3] **10**, 345; *A.* **52**, 329; WERTHER, *J. pr.* [1] **76**, 453; *J.* **1859**, 310. 5-Nitro-salicylsäure entsteht ferner beim Kochen von 5-Nitro-2-amino-benzoesäure mit konz. Kalilauge (GRIESS, *B.* **11**, 1730) oder beim Kochen der diazotierten 5-Nitro-2-amino-benzoesäure mit Wasser (RUPE, *B.* **30**, 1098). Neben Nitrocumaronen bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Cumaron in Eisessig (STOERMER, RICHTER, *B.* **30**, 2095; vgl. STOE., KAHLERT, *B.* **35**, 1638). Neben 3-Nitro-salicylsäure bei der Oxydation von Salicin (Syst. No. 4776) mit Salpetersäure (PIRIA, *J. pr.* [1] **36**, 341; *A.* **56**, 63; **97**, 253; MAJOR, *J.* **1854**, 628; STRECKER, *A.* **105**, 301; WERTHER, *J. pr.* [1] **76**, 453; SCHIFF, *A.* **154**, 21; SCHIFF, MASINO, *A.* **198**, 257). Neben 3-Nitro-salicylsäure bei der Oxydation von Indigo (Syst. No. 3599) mit Salpetersäure (CHEVREUL, *A. ch.*

[1] **72**, 131; BUFF, *Berzelius' Jahresber.* **8**, 281; **9**, 246; DUMAS, *A. ch.* [3] **2**, 224; *Berzelius' Jahresber.* **22**, 407; MARCHAND, *J. pr.* [1] **26**, 385; WERTHER, *J. pr.* [1] **76**, 451; SCHIFF, MASINO, *A.* **198**, 260). — *Darst.* Man gießt langsam 1,2 Liter nicht über 15° warme Schwefelsäure (D: 1,52) in ein Gemisch aus 100 g Salicylsäure, 130 g Natriumnitrit und 150 g Wasser; nach 4 Stdn. erwärmt man auf 50°, läßt einige Stunden stehen, erhitzt dann auf dem Wasserbade und filtriert (DENINGER, *J. pr.* [2] **42**, 550). In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 100 g Salicylsäure in 300 g konz. Schwefelsäure wird in Portionen von je 5 ccm ein Gemisch von 90 g Salpetersäure von 44° Bé und 270 g konz. Schwefelsäure eingetragen, bis nach Zusatz der Nitriersäure keine erhebliche Temperatursteigerung mehr eintritt; man befreit den entstandenen Krystallbrei möglichst von anhaftender Schwefelsäure, kocht ihn mit 2 Liter Wasser aus, filtriert heiß und wiederholt das Auskochen nochmals. Es bleibt alsdann fast reine 5-Nitro-salicylsäure zurück, die aus der 10-fachen Menge heißem Eisessig umkrystallisiert wird. Noch vor dem vollständigen Erkalten wird von den abgeschiedenen Krystallen die Mutterlauge abgegossen (HIRSCH, *B.* **33**, 3239).

Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Eisessig oder Aceton). Monoklin (FELS, *Z. Kr.* **37**, 486), wahrscheinlich domatisch (vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 499). F: 227° (PU., Co.), 227,5° (CAUSSE, *Bl.* [3] **11**, 1188), 228° (HÜ.), 228—229° (HASSE; HILL), 229—230° (FELS), 230° (HIRSCH). D^{20}: 1,650 (RIES, *Z. Kr.* **37**, 486). 1 Tl. löst sich in 1475 Tln. Wasser bei 15,5° (SCHIFF, MAS., *A.* **198**, 264), 100 Tle. Wasser von 22° lösen 0,176 Tle. Säure (HASSE), viel leichter löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol (HÜ.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,9 \times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 260). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 746. 5-Nitro-salicylsäure absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Ammoniak (PELLIZZARI, *G.* **14**, 365). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (HASSE). — Gibt beim Erhitzen mit Bimsstein auf Rotglut 4-Nitro-phenol (SCHMITT, COOK bei KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 41). Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und 4-Nitro-phenol (HÜ., HALL, *B.* **8**, 1221; HÜ., *A.* **195**, 26). Bei der Einw. von Brom auf eine Lösung der Säure in Eisessig entstehen 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol und 3-Brom-5-nitro-salicylsäure (S. 121) (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* **17**, 2724). Durch abwechselndes Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoh. Lösung der Säure werden 2.6-Dijod-4-nitro-phenol und 3-Jod-5-nitro-salicylsäure (S. 121) gebildet (WESELSKY, *A.* **174**, 108). Bei der Einw. eisgekühlter rauchender Salpetersäure entsteht 3.5-Dinitro-salicylsäure, neben geringen Mengen Pikrinsäure (HÜ., *A.* **195**, 45). Bei der Reduktion von 5-Nitro-salicylsäure mit Zinn und Salzsäure erhält man 5-Amino-salicylsäure (Syst. No. 1911) (SCHMITT, *J.* **1864**, 383), mit Zinn und siedendem Eisessig daneben 5-Acetamino-salicylsäure (HÜ., *A.* **195**, 18). Beim Kochen der 5-Nitro-salicylsäure mit Natriumdisulfit entsteht 5-Amino-salicylsäure-sulfonsäure-(x) (TURNER, D. R. P. 123115; *Frdl.* **6**, 171; *C.* **1901** II, 716). Rauchende Schwefelsäure greift 5-Nitro-salicylsäure in der Kälte nicht an, zerstört sie aber beim Erwärmen völlig (HIRSCH). — Verwendung als Indicator: GOLDBERG, NAUMANN, *Z. Ang.* **16**, 646. — $NH_4C_7H_4O_5N$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (HÜ., WATTENBERG, *B.* **8**, 1218; HÜ., *A.* **195**, 11). — $KC_7H_4O_5N$ (bei 140°) (HÜ., *A.* **195**, 11). Gelbrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser (HÜ., WA.). — $AgC_7H_4O_5N$. Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem (HÜ., WA.; HÜ., *A.* **195**, 14). — $MgC_7H_3O_5N + 4H_2O$. Citronengelbe Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (HÜ., *A.* **195**, 11). — $Ca(C_7H_4O_5N)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (HÜ., *A.* **195**, 13; SMITH, KNERR, *Am.* **8**, 100). — $CaC_7H_3O_5N + 2H_2O$. Citronengelbe Warzen. Etwas löslich in Wasser (TASSINARI, *J.* **1855**, 488). — $Sr(C_7H_4O_5N)_2 + 5^1/_2 H_2O$. Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (HÜ., WA.; HÜ., *A.* **195**, 13). — $Ba(C_7H_4O_5N)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (GRIESS; HÜ., *A.* **210**, 344 Anm.). — $BaC_7H_3O_5N + 2H_2O$. Citronengelbe Krystallblätter (TA.; HÜ., *A.* **195**, 12). Sehr schwer löslich in Wasser (HÜ., *A.* **195**, 12). — $Zn(C_7H_4O_5N)_2 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (HÜ., WA.; HÜ., *A.* **195**, 13). — $PbC_7H_3O_5N + H_2O$. Goldgelbe Krystalle (TA.). — $Bi(C_7H_4O_5N)_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Wird durch kochendes Wasser zersetzt (CAUSSE, *Bl.* [3] **11**, 1186). — $HO \cdot BiC_7H_3O_5N + H_2O$. Citronengelbe Nadeln. Wird durch kochendes Wasser zersetzt (CAU.). — $(HO)_2BiC_7H_4O_5N$. Orangerote mikroskopische Nadeln (CAU.).

Methyläther-5-nitro-salicylsäure $C_8H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-[5-nitro-2-methoxy-benzyl]-keton (Bd. VIII, S. 106) mit $KMnO_4$ (HALL, ROBERTSON, *Am.* **39**, 687). Beim Eintragen von Methyläthersalicylsäure in rauchende Salpetersäure (KRAUT, *A.* **150**, 6; SALKOWSKI, *A.* **173**, 41), oder besser bei Behandlung mit Salpeterschwefelsäure (KÜCHLER & BUFF, D. R. P. 71258; *Frdl.* **3**, 838). — Nadeln. F: 148° (SA.), 149° (KR.), 148—150° (H., R.). Sublimiert unzersetzt; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Äther; gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (KR.).

Äthyläther-5-nitro-salicylsäure $C_9H_9O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Salicylaldehyd-äthyläther (Bd. VIII, S. 43) mit konz. Salpetersäure (PERKIN, *A.* **145**, 311). Durch Abdampfen von Äthyläthersalicylsäure mit Salpetersäure (D: 1,2) (KRAUT, *A.* **150**, 4). Der Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-methylester entsteht beim Erhitzen von 5-Nitro-salicylsäure-methylester mit Äthyljodid und Ätzkali; man verseift durch Kochen mit Kalilauge (K.). — Blättchen (aus kochendem Wasser), Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 161° (K.), 163° (P.). Sublimiert unzersetzt (K.). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, in Alkohol und Äther (K.). — Silbersalz. Nadeln (aus kochendem Wasser) (K.). — $Ba(C_9H_8O_5N)_2 + 2H_2O$. Säulen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (K.).

Phenyläther-5-nitro-salicylsäure, 4-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_5N = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit Phenolkalium auf 140° (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **30**, 740). — Krystalle (aus Wasser). F: 171—172°. — $Ba(C_{13}H_8O_5N)_2$. Nadeln (aus 90%igem Alkohol).

4.4'-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_7N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$[1]. *B.* Entsteht neben Nitrosalicylsäure und Nitrophenolen bei ½-stdg. Einw. von 5 Tln. eiskalter Salpetersäure (D: 1,5) auf 1 Tl. Phenyläthersalicylsäure; man trennt die Säuren durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze; das Salz der Nitrosalicylsäure scheidet sich zuletzt aus (ARBENZ, *A.* **257**, 82). — Nadeln (aus Benzol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther und Benzol. — Rauchende Salpetersäure erzeugt 5-Nitro-salicylsäure und 2.4-Dinitrophenol (Bd. VI, S. 251), konz. Schwefelsäure erzeugt bei 150° 2.7-Dinitro-xanthon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2467). — $AgC_{13}H_7O_7N_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). Explosiv. — $Ca(C_{13}H_7O_7N_2)_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_{13}H_7O_7N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 0,267 Tle. Salz.

$O_2N\cdot$ CO $\cdot NO_2$
O

5-Nitro-salicylsäure-methylester $C_8H_7O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester durch Behandlung der äther. Lösung mit nitrosen Gasen (aus $As_2O_3 + HNO_3$), neben 3-Nitro-salicylsäure-methylester (SMITH, KNERR, *Am.* **8**, 99). — Krystalle (aus Äther). F: 118° (S., K.), 117° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 66). Löslich in verd. Natronlauge (E., PF.).

4.4'-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{10}O_7N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$[1]. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (ARBENZ, *A.* **257**, 83). — Prismen. F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und CS_2.

Benzoyl-5-nitro-salicylsäure-methylester $C_{15}H_{11}O_6N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-salicylsäure-methylester und Benzoylchlorid bei Wasserbadtemperatur (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 66). — Prismen (aus absol. Alkohol oder Ligroin). F: 117—118°. Unlöslich in verd. Natronlauge.

5-Nitro-salicylsäure-äthylester $C_9H_9O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-salicylsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 469; HIRSCH, *B.* **33**, 3240). Aus dem Silbersalz der 5-Nitro-salicylsäure mit Äthyljodid bei 100° (HÜBNER, WATTENBERG, *B.* **8**, 1218; HÜ., *A.* **195**, 14). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93° (HÜ., W.; HÜ.), 93° (HI.), 96° (TH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (HÜ.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 611. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140° entsteht 5-Nitro-salicylsäure-amid (HÜ.; TH.). — $NaC_9H_8O_5N$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (HÜ., W.; HÜ.).

Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man fällt eine mit 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd versetzte Lösung von 5-Nitro-salicylsäure mit Silbernitrat und behandelt den Niederschlag mit Äthyljodid (HÜBNER, *A.* **195**, 15). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 5-Nitro-salicylsäure-äthylesters mit Äthylbromid und absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 130—140° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 469). — Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 98° (HÜ.), Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 68° (TH.). Löslich in Alkohol (HÜ.). — Alkoh. Ammoniak erzeugt bei 140° 5-Nitro-2-amino-benzoesäure-äthylester (Syst. No. 1903) (TH.).

4.4'-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{12}O_7N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$[1]. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) mit Alkohol und Chlorwasserstoff (ARBENZ, *A.* **257**, 83). — Prismen. F: 76°.

5-Nitro-salicylsäure-phenylester, α-Nitrosalol $C_{13}H_9O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf eine Lösung von Salicylsäurephenylester oder Acetyl-salicylsäure-phenylester in Eisessig in der Kälte (KNEBEL, *J. pr.* [2] **43**,

[1]) Diese Konstitution ergibt sich aus der Arbeit von BAEYER, *A.* **372**, 138, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

379, 382). Aus 5-Nitro-salicylsäure, Phenol und $POCl_3$ bei 120—130° (K.; vgl. NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* 2, 136). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 150—151° (K.), 152° (N., Ch. F. v. H.). — Liefert beim Verseifen mit Natronlauge 5-Nitro-salicylsäure und Phenol (K.).

Acetyl-5-nitro-salicylsäure-phenylester, Acetyl-5-nitro-salol $C_{15}H_{11}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-salicylsäure-phenylester mit Essigsäureanhydrid (KNEBEL, *J. pr.* [2] 43, 382). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

5-Nitro-salicylsäure-α-naphthylester $C_{17}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Neben 3.5-Dinitro-salicylsäure-α-naphthylester (S. 124) beim Eintröpfeln von 5 g Salpetersäure (D: 1,4) in eine eiskalte Eisessiglösung von 10 g Salicylsäure-α-naphthylester (ECKENROTH, WOLF, *B.* 26, 1464). — Krystalle (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. — Gibt bei der Verseifung 5-Nitro-salicylsäure.

5-Nitro-salicylsäure-β-naphthylester $C_{17}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Nitrieren von Salicylsäure-β-naphthylester (E., W., *B.* 26, 1465). — Blättchen (aus Alkohol). F: 201°. — Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge 5-Nitro-salicylsäure.

5-Nitro-salicylsäure-amid $C_7H_6O_4N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-salicylsäure-äthylester und alkoh. Ammoniak bei 140° (HÜBNER, *A.* 195, 15; THIEME, *J. pr.* [2] 43, 469). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (H.; TH.). Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem (H.). Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief blutrot (H.). — $KC_7H_5O_4N_2 + H_2O$. Rote Nadeln, die bei 180° unter Wasserverlust gelb werden; leicht löslich in Wasser (H.). — $Ca(C_7H_5O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbe Blätter. In Wasser sehr leicht löslich (H.). — $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H.). — $Pb(C_7H_5O_4N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (H.).

4.4'-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2)-amid $C_{13}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$[1]. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2)-methylester oder -äthylester bei 24-stdg. Stehen mit einem Überschuß an konz. Ammoniak in Alkohol (ARBENZ, *A.* 257, 83). — Prismen. F: 166°.

5-Nitro-salicylsäure-nitril, 4-Nitro-2-cyan-phenol $C_7H_4O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen des 6-Chlor-3-nitro-benzaldoxims (Bd. VII, S. 262) mit Sodalösung (V. MEYER, *B.* 26, 1254). Beim Auflösen von Salicylsäurenitril in abgekühlter konz. Salpetersäure bei 15° (V. M., BONE, *B.* 26, 1255), neben 3.5-Dinitro-salicylsäure-nitril (AUWERS, WALKER, *B.* 31, 3043). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 190° (V. M., B.), 194—196° (AU., W.).

Methyläther-5-nitro-salicylsäure-nitril $C_8H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-anisol (Syst. No. 1838) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (BLANKSMA, *C.* 1908 II, 1827). — Krystalle (aus Wasser). F: 126°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure Methyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (S. 124).

Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-nitril $C_9H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-phenetol (Syst. No. 1838) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (B., *C.* 1908 II, 1826). — Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 101°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — Wird durch Salpeterschwefelsäure in Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril (S. 124) übergeführt.

5-Nitro-salicylsäure-amidoxim, 5-Nitro-salicenylamidoxim $C_7H_7O_4N_3 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung des 5-Nitro-salicylsäure-nitrils mit einer alkoh. Lösung salzsauren Hydroxylamins und Soda auf 80° (V. MEYER, BONE, *B.* 26, 1255 Anm.). — Krystallisiert schwierig. — $C_7H_7O_4N_3 + HCl$. Schwach gelbe Tafeln.

Methyläther-6-nitro-salicylsäure-amid $C_8H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge bei mehrtägigem Kochen des entsprechenden Nitrils (S. 120) mit $^1/_2$ Mol.-Gew. schwachem Barytwasser (LOBRY DE BRUYN, *R.* 2, 217). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Ziemlich leicht löslich in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur, in Alkohol, Essigester, $CHCl_3$ in der Wärme, sehr wenig in Äther, CS_2 und Benzol.

Äthyläther-6-nitro-salicylsäure-amid $C_9H_{10}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge bei mehrtägigem Kochen des entsprechenden Nitrils (S. 120) mit $^1/_2$ Mol.-Gew. schwachem Barytwasser (L. DE B., *R.* 2, 217, 218). — F: 197°.

6-Nitro-salicylsäure-nitril, 3-Nitro-2-cyan-phenol $C_7H_4O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des entsprechenden Äthyläthers (S. 120) mit $AlCl_3$ in CS_2 (AUWERS, WALKER, *B.* 31, 3043). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 207—208°. Leicht

[1] Zur Formulierung vgl. S. 118 Anm.

löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., W.

Methyläther-6-nitro-salicylsäure-nitril $C_8H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid und Methylalkohol auf 1.3-Dinitro-benzol in Gegenwart von etwas Wasser (LOBRY DE BRUYN, *R.* **2**, 210, 212; L. DE BR., VAN GEUNS, *R.* **23**, 32). Aus 3-Nitro-2-amino-anisol (Syst. No. 1838) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (BLANKSMA, *C.* **1908** II, 1826). — Nadeln (aus Chloroform, Aceton oder Essigester). F: 171° (L. DE BR.; BL.). — Zerfällt beim Erhitzen mit höchst konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° in CO_2, NH_4Cl, CH_3Cl und 3-Nitro-phenol (L. DE BR.). Geht bei mehrtägigem Kochen mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Barytwasser zum Teil in Methyläther-6-nitro-salicylsäure-amid (S. 119) über (L. DE BR.). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischem Kali 2.6-Dimethoxy-benzonitril, mit alkoh. Kali 2-Methoxy-6-äthoxy-benzonitril, neben Kaliumnitrit (L. DE BR.).

Äthyläther-6-nitro-salicylsäure-nitril $C_9H_8O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanid und Alkohol auf 1.3-Dinitro-benzol in Gegenwart von etwas Wasser (LOBRY DE BRUYN, *R.* **2**, 210; L. DE BR., VAN GEUNS, *R.* **23**, 32). Aus 3-Nitro-2-amino-phenetol (Syst. No. 1838) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (BLANKSMA, *C.* **1908** II, 1826). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Aceton oder Essigester). F: 136° (BL.), 137° (L. DE BR.). Sublimiert schwer; ist mit Wasserdampf nicht flüchtig (L. DE BR.). Löslich in kaltem $CHCl_3$, Aceton und Essigester, in der Wärme leicht löslich in Benzol, Alkohol und CS_2, weniger in Äther, sehr wenig in Wasser und Petroläther (L. DE BR.). — Zerfällt beim Erhitzen mit starker Chlorwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° in CO_2, NH_4Cl, Äthylchlorid und 3-Nitro-phenol (L. DE BR.). Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ in CS_2 entsteht 6-Nitro-salicylsäure-nitril (S. 119) (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3043). Geht bei mehrtägigem Kochen mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Barytwasser zum Teil in Äthyläther-6-nitro-salicylsäure-amid (S. 119) über (L. DE BR.). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischem Kali 2-Methoxy-6-äthoxy-benzonitril, mit alkoh. Kali 2.6-Diäthoxy-benzonitril (L. DE BR.).

Propyläther-6-nitro-salicylsäure-nitril $C_{10}H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 10 g 1.3-Dinitro-benzol mit 4 g Kaliumcyanid und 140 ccm Propylalkohol in Gegenwart von etwas Wasser (LOBRY DE BRUYN, VAN GEUNS, *R.* **23**, 35). — Blaßgelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 105°.

5-Chlor-3-nitro-2-oxy-benzoesäure, 5-Chlor-3-nitro-salicylsäure $C_7H_4O_5NCl = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 5-Chlor-salicylsäure mit der berechneten Menge Salpetersäure in konz. schwefelsaurer Lösung unter 0° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137118; *Frdl.* **7**, 127; *C.* **1902** II, 1439). Neben 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol bei gelindem Erwärmen von 5-Chlor-salicylsäure mit rauchender Salpetersäure (SMITH, PEIRCE, *Am.* **1**, 176; *B.* **13**, 34). Aus 5-Chlor-salicylsäure in Eisessig und 5 Tln. rauchender Salpetersäure in dem gleichen Volum Eisessig (R. ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 339). — Blaßgelbe Nadeln. F: 162—163°; sehr leicht löslich in Wasser (S., P.). — $KC_7H_3O_5NCl$. Gelbe Nadeln von bitterem Geschmack; leicht löslich in Wasser (S., P.). — $Ba(C_7H_3O_5NCl)_2$. Schwer lösliche, orangerote Nadeln (S., P.).

Äthylester $C_9H_8O_5NCl = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 5-Chlor-3-nitro-salicylsäure mit überschüssigem Äthyljodid (SMITH, PEIRCE, *Am.* **1**, 180; *B.* **13**, 35). Bei der Behandlung des (nicht rein erhaltenen) 5-Chlor-3-nitro-salicylsäure-chlorids mit Alkohol (R. ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 339). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89° (S., P.), 90—91° (R. ANSCH., ANSP.).

Chlorid $C_7H_3O_4NCl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Wurde (in nicht reinem Zustande) aus 5-Chlor-3-nitro-salicylsäure und PCl_5 in Petroläther erhalten (R. ANSCHÜTZ, ANSPACH, *A.* **346**, 339). — Flüssig (R. ANSCH., *B.* **30**, 222; R. ANSCH., ANSP.).

Amid $C_7H_5O_4N_2Cl = HO \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Äthylesters mit alkoh. Ammoniak (SMITH, PEIRCE, *Am.* **1**, 180; *B.* **13**, 35). — Krystallwarzen. F: 199°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (S., P.). — $KC_7H_4O_4N_2Cl$. Rötlich gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SMITH, *B.* **11**, 1227). — $Ba(C_7H_4O_4N_2Cl)_2$. Blutrote Nadeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (S.).

Methyläther-5-chlor-6-nitro-salicylsäure-nitril $C_8H_5O_3N_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CN$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Kaliumcyanid auf 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Methylalkohol (VAN HETEREN, *R.* **20**, 109). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 163° (VAN H.). — Liefert beim Erhitzen mit 39%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr 4-Chlor-3-nitro-phenol, Methylchlorid, CO_2 und NH_4Cl (BLANKSMA, *R.* **21**, 424).

Äthyläther-5-chlor-6-nitro-salicylsäure-nitril $C_9H_7O_3N_2Cl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CN$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Kaliumcyanid auf 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Äthylalkohol (VAN HETEREN, *R.* **20**, 108). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112° (VAN H.). — Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht 4-Chlor-3-nitro-phenol (BLANKSMA, *R.* **21**, 426). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure Äthyläther-5-chlor-3.6-dinitro-salicylsäure-nitril (S. 124) (B.).

5-Brom-3-nitro-2-oxy-benzoesäure, 5-Brom-3-nitro-salicylsäure $C_7H_4O_5NBr = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen der Lösung von 5 g 5-Brom-salicylsäure in 30 g Eisessig in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 25 g rauchender Salpetersäure und dem gleichen Volum Eisessig (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* **17**, 2729). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser langsam über H_2SO_4, rasch bei 100—110°; F: 175°; leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser (L., G.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 210° in CO_2 und 4-Brom-2-nitro-phenol (L., G.). Mit PCl_5 in Petroläther wird 5-Brom-3-nitro-salicylsäure-chlorid (s. u.) gebildet (R. ANSCHÜTZ, WEBER, *A.* **346**, 339). — Salze: L., G. $Ca(C_7H_3O_5NBr)_2 + x H_2O$. Flockiger Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3O_5NBr)_2$. Rötlichgelbe Nadeln. — $BaC_7H_2O_5NBr + 2 H_2O$. Purpurrote Krusten. Löslich in heißem Wasser. — $Pb(C_7H_3O_5NBr)_2$. Gelbe Nadeln. — $PbC_7H_2O_5NBr$. Gelber Niederschlag.

Chlorid $C_7H_3O_4NClBr = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf 5-Brom-3-nitro-salicylsäure (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222) in Petroläther (R. A., WEBER, *A.* **346**, 339). — Gelbe Krystalle (aus heißem Petroläther + wenig Benzol). F: 56,5°.

Nitril, 4-Brom-6-nitro-2-cyan-phenol $C_7H_3O_3N_2Br = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Eintragen von 5-Brom-salicylsäure-nitril in rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3043). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119—120°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., W.

3-Brom-5-nitro-2-oxy-benzoesäure, 3-Brom-5-nitro-salicylsäure $C_7H_4O_5NBr = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol beim Eintragen von Brom in eine heiße, eisessigsaure Lösung von 5-Nitro-salicylsäure (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* **17**, 2724). Neben 2.6-Dibrom-4-nitro-phenol durch Übergießen von 5-Nitro-3-amino-salicylsäure mit einem Überschuß von Bromwasserstoffsäure, Lösen des entstandenen Hydrobromids in viel Eisessig, Einleiten von N_2O_3 und Erwärmen (L., G.). — Warzen oder Nädelchen (aus Wasser). F: 222° (L., G.). Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (L., G.). — Gibt mit PCl_5 3-Brom-5-nitro-salicylsäure-chlorid (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222; R. A., WEBER, *A.* **346**, 340). — $Ca(C_7H_3O_5NBr)_2 + 6 H_2O$. Gelbe Säulen (L., G.). — $Ba(C_7H_3O_5NBr)_2 + 4 H_2O$. Gelbe Nadeln (L., G.).

Phenylester (Bromnitrosalol) $C_{13}H_8O_5NBr = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. 3.5-Dibrom-salicylsäure-phenylester (Dibromsalol) mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,42) oder beim Überleiten von aus Bleinitrat entwickeltem NO_2 über 3.5-Dibrom-salicylsäure-phenylester (PURGOTTI, MONTI, *G.* **34** I, 272). — Farblose Krystalle (aus Essigsäure). F: 165°. — Gibt beim Verseifen 3-Brom-5-nitro-salicylsäure.

Chlorid $C_7H_3O_4NClBr = HO \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf 3-Brom-5-nitro-salicylsäure (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222) in Petroläther unter allmählichem Zusatz von etwas $POCl_3$ (R. A., WEBER, *A.* **346**, 340). — Weiße Krystalle. F: 95—96°.

Methyläther-5-brom-x-nitro-salicylsäure $C_8H_6O_5NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) auf 5-Brom-2-methoxy-1-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 505), neben Methyläther-3.5-dibrom-salicylsäure (PERATONER, *G.* **16**, 421, 422). — Krystalle (aus Wasser). F: 153—154°.

5-Jod-3-nitro-2-oxy-benzoesäure, 5-Jod-3-nitro-salicylsäure $C_7H_4O_5NI = HO \cdot C_6H_2I(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 5-Jod-salicylsäure (HÜBNER, *B.* **12**, 1347). — F: 204°.

3-Jod-5-nitro-2-oxy-benzoesäure[1]**, 3-Jod-5-nitro-salicylsäure**[1] $C_7H_4O_5NI = HO \cdot C_6H_2I(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch abwechselndes Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Untersuchung von BRENANS, PROST, *C. r.* **178**, 1824.

in eine alkoh. Lösung von 5-Nitro-salicylsäure, neben 2.6-Dijod-4-nitro-phenol (WESELSKY, *A.* **174**, 108). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). — Salze: W. — $KC_7H_3O_5NI + 2H_2O$. Orangegelbe Warzen (aus Wasser). — $K_2C_7H_2O_5NI + 3H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). — $Ba(C_7H_3O_5NI)_2 + 6H_2O$. Mennigrote Nadeln.

3.5-Dinitro-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dinitro-salicylsäure $C_7H_4O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit überschüssiger Bariumhydroxydlösung bezw. bei Einw. von Wasser im geschlossenen Rohr bei 180—190° (PURGOTTI, CONTARDI, *G.* **32 I**, 532). Der Methylester entsteht beim Eintragen von Salicylsäuremethylester in ein Gemisch von gleichen Teilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure; man verseift ihn mit konz. Kalilauge (CAHOURS, *A. ch.* [3] **25**, 6, 11; *A.* **69**, 230, 232). 3.5-Dinitro-salicylsäure entsteht ferner bei der Einw. eisgekühlter rauchender Salpetersäure auf 3-Nitro-salicylsäure, neben 2.6-Dinitro-phenol (HÜBNER, *A.* **195**, 53; vgl. HÜ., BABCOCK, SCHAUMANN, *B.* **12**, 1346) oder auf 5-Nitro-salicylsäure, neben geringen Mengen Pikrinsäure (HÜ., *A.* **195**, 45). Beim Kochen von 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure mit Alkalilauge (SALKOWSKI, *A.* **173**, 46; VAN DORP, *R.* **23**, 319). — *Darst.* Man trägt 10 g Salicylsäure nach und nach in 70 g eiskalte Salpetersäure (D: 1,53) ein, gießt die Lösung in 300 ccm Eiswasser, filtriert nach 24—30 Stdn. ab und reinigt die Säure durch Überführen in ihr Bariumsalz (HÜ., *A.* **195**, 46). — Krystallisiert aus Wasser in Tafeln oder Nadeln mit $1H_2O$; wird bei 110° wasserfrei; schmilzt bei 173° (unter Zers.) (HÜ., *A.* **195**, 47, 54; PU., Co.). Sehr leicht löslich in heißem, leicht in kaltem Wasser (HÜ., *A.* **195**, 47), Alkohol und Äther (CA., *A. ch.* [3] **25**, 13; *A.* **69**, 233; HÜ., *A.* **195**, 47). Ziemlich schwer löslich in verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (HÜ., *A.* **195**, 47). Die Lösungen der Säure färben sich mit Eisenchlorid dunkelblutrot (CA., *A. ch.* [3] **25**, 13; *A.* **69**, 233; HÜ., *A.* **195**, 47). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in CO_2 und 2.4-Dinitro-phenol (HÜBNER, BABCOCK, *B.* **12**, 1345). Bei partieller Reduktion entsteht 5-Nitro-3-amino-salicylsäure (Syst. No. 1911) (HÜ., BA.). Geht beim Kochen mit konz. Salpetersäure vollständig in Pikrinsäure über (CA., *A. ch.* [3] **25**, 13; *A.* **69**, 233). Beim Erhitzen mit Salzsäure und $KClO_3$ wird Chloranil (Bd. VII, S. 636) gebildet (STENHOUSE, *A.* **78**, 4; vgl. HÜ., *A.* **195**, 45). Bei Behandlung mit der äquimolekularen Menge PCl_5 erhält man 3.5-Dinitro-salicylsäure-chlorid (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222; R. AN., WEBER, SIEBEN, *A.* **346**, 336). Durch Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser wird 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) erhalten (PURGOTTI, CONTARDI, *G.* **32 I**, 533). Beim Kochen mit Schwefelalkali, Soda und Schwefel entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff (GILLIARD, MONNET et CARTIER, D. R. P. 158927; *Frdl.* **8**, 748; *C.* **1905 I**, 909). — $NH_4C_7H_3O_7N_2$. Gelbe Nadeln (CA., *A. ch.* [3] **25**, 17; *A.* **69**, 234; HÜ., *A.* **195**, 49). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (HÜ.). — $NaC_7H_3O_7N_2$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (STENH.). — $KC_7H_3O_7N_2$. Dunkelgelbe Nadeln (STENH.; HÜ., *A.* **195**, 49). Schwer löslich in kaltem Wasser (CA., *A. ch.* [3] **25**, 16; HÜ., *A.* **195**, 49), viel leichter in heißem (HÜ.), unlöslich in Alkohol und Äther (CA., *A. ch.* [3] **25**, 16). — $K_2C_7H_2O_7N_2 + H_2O$. Dunkelrote Nadeln (CA., *A. ch.* [3] **25**, 15; HÜ., *A.* **195**, 48). Sehr leicht löslich in kochendem, ziemlich leicht in kaltem Wasser und verd. heißem Alkohol (HÜ.). — $AgC_7H_3O_7N_2$. Krystallkörner (CA., *A. ch.* [3] **25**, 18; *A.* **69**, 235; STENH.). — Calciumsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln (HÜ., *A.* **195**, 51). — $Ba(C_7H_3O_7N_2)_2$. Krystalle (STENH.) — $BaC_7H_2O_7N_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (HÜ., *A.* **195**, 50). — $PbC_7H_2O_7N_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in verd. Essigsäure (HÜ., *A.* **195**, 52).

Methyläther-3.5-dinitro-salicylsäure $C_8H_6O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von 1 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit einer methylalkoholischen Lösung von 0,2 g Natrium am Rückflußkühler (ULLMANN, *A.* **366**, 85). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol.

Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure $C_9H_8O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure in absol. Alkohol mit einer absol.-alkoh. Lösung von 0,2 g Natrium am Rückflußkühler (U., *A.* **366**, 86). — F: 133°. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Methyläthersäure.

Phenyläther-3.5-dinitro-salicylsäure, 4.6-Dinitro-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_7N_2 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und Phenolnatrium bei 140—165° (U., *A.* **366**, 86). — Krystalle (aus Wasser). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Wasser.

3.5-Dinitro-salicylsäure-methylester $C_8H_6O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-salicylsäure-chlorid (S. 124) mit Methylalkohol (R. ANSCHÜTZ, WEBER, SIEBEN, *A.* **346**, 337). Beim Erhitzen des inneren Anhydrids des N-[4.6-Di-

nitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (Syst. No. 3051) mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (ZINCKE, *J. pr.* [2] **82**, 23). Eine weitere Bildung s. im Artikel 3.5-Dinitro-salicylsäure. — Schwach gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). F: 124—125° (CAHOURS, *A. ch.* [3] **25**, 6; *A.* **69**, 230), 125° (R. A., W., SIE.), 127° bis 128° (SALKOWSKI, *A.* **173**, 43), 128° (ZI.). Unlöslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in kochendem Alkohol (CA.). — Beim Kochen mit Salpetersäure wird Pikrinsäure gebildet (CA., *A. ch.* [3] **25**, 8; *A.* **69**, 231). — $NH_4C_8H_5O_7N_2$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (CA.). — $AgC_8H_5O_7N_2$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser (VAN DORP, *R.* **23**, 318; vgl. CA.).

Methyläther - 3.5 - dinitro - salicylsäure - methylester $C_9H_8O_7N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-salicylsäure-methylesters und Methyljodid (SALKOWSKI, *A.* **173**, 47). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin. F: 69°. — Geht beim Erwärmen mit Ammoniak in 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure-methylester und sehr wenig 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure (Syst. No. 1903) über.

Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_7N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-salicylsäure-methylesters mit Äthyljodid (S., *A.* **173**, 43). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (S.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 503). F: 80°. — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure-methylester und sehr wenig 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure.

3.5-Dinitro-salicylsäure-äthylester $C_9H_8O_7N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Salicylsäureäthylester in Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] **27**, 463; *A.* **74**, 313). Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-salicylsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (CA., *A. ch.* [3] **25**, 19; *A.* **69**, 235). Aus 3.5-Dinitro-salicylsäure-chlorid (S. 124) und Alkohol (R. ANSCHÜTZ, WEBER, SIEBEN, *A.* **346**, 337). Beim Erhitzen des inneren Anhydrids des N-[4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (Syst. No. 3051) mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (ZINCKE, *J. pr.* [2] **82**, 23). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 97° (ZI.), 98° (R. A., W., SIE.), 98—99° (SALKOWSKI, *A.* **173**, 49), 99° bis 100° (HÜBNER, *A.* **195**, 53). Löslich in heißem Alkohol (CA., *A. ch.* [3] **27**, 463; *A.* **74**, 313). — Reagiert mit KCN unter Bildung des Kaliumsalzes des 5-Nitro-3-hydroxylamino-4-cyan-salicylsäure-äthylesters (Syst. No. 1939) (BORSCHE, BÖCKER, *B.* **37**, 1851). — $NH_4C_9H_7O_7N_2$. Goldglänzende Nadeln (SA.). — $AgC_9H_7O_7N_2$. *B.* Durch Erwärmen des Äthylesters mit der berechneten Menge Ag_2O oder Ag_2CO_3 und Wasser (SA.; vgl. VAN DORP, *R.* **23**, 318). Orangefarbene Nadeln oder gelbe Kügelchen.

Methyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-salicylsäure-äthylesters und Methyljodid (SALKOWSKI, *A.* **173**, 50). — Sechsseitige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 47°. — Gibt bei der Zersetzung mit Ammoniak 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure-äthylester und 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure.

Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_7N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-salicylsäure-äthylesters und Äthyljodid (SALKOWSKI, *A.* **173**, 51). — Prismen (aus Alkohol). F: 49°. — Gibt beim Zersetzen mit Ammoniak 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure-äthylester und 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure.

3.5-Dinitro-salicylsäure-phenylester (Dinitrosalol) $C_{13}H_8O_7N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Salol mit Salpetersäure (D: 1,4) (KNEBEL, *J. pr.* [2] **43**, 383). Beim Erwärmen einer Lösung von Salol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbade (K.). Aus einer Lösung von Acetylsalol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,525) (K.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 183°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. — Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge Phenol und 3.5-Dinitro-salicylsäure. Liefert mit Essigsäureanhydrid Acetyl-3.5-dinitro-salicylsäure-phenylester (S. 124).

3.5-Dinitro-salicylsäure-[2-nitro-phenyl]-ester (Trinitrosalol vom Schmelzpunkt 100°) $C_{13}H_7O_9N_3 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben 3.5-Dinitro-salicylsäure-[4-nitro-phenyl]-ester aus Salol und einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,525) und etwas konz. Schwefelsäure (K., *J. pr.* [2] **43**, 385). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100°. Löslich in viel heißem Alkohol. — Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge 2-Nitro-phenol und 3.5-Dinitro-salicylsäure.

3.5-Dinitro-salicylsäure-[4-nitro-phenyl]-ester (Trinitrosalol vom Schmelzpunkt 176°) $C_{13}H_7O_9N_3 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Salol und einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,525) und etwas konz. Schwefelsäure, neben 3.5-Dinitro-salicylsäure-[2-nitro-phenyl]-ester (K., *J. pr.* [2] **43**, 385). Beim Eintragen von Acetylsalol in Salpetersäure (D: 1,525) (K.). — Gelblichweiße Nadeln (aus Eisessig). F: 176°. — Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge 4-Nitro-phenol und 3.5-Dinitro-salicylsäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyl-3.5-dinitro-salicylsäure-[4-nitro-phenyl]-ester (S. 124).

Acetyl-3.5-dinitro-salicylsäure-phenylester $C_{15}H_{10}O_8N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch längeres Erhitzen von 3.5-Dinitro-salicylsäure-phenylester (S. 123) mit Essigsäureanhydrid (K., *J. pr.* [2] **43**, 384). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 118°.

Acetyl-3.5-dinitro-salicylsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{15}H_9O_{10}N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 3.5-Dinitro-salicylsäure-[4-nitrophenyl]-ester mit Essigsäureanhydrid (K., *J. pr.* [2] **43**, 388). — F: 156°.

3.5-Dinitro-salicylsäure-α-naphthylester $C_{17}H_{10}O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Neben 5-Nitro-salicylsäure-α-naphthylester beim Eintragen von 5 g Salpetersäure (D: 1,4) in eine gekühlte Lösung von 10 g Salicylsäure α-naphthylester in Eisessig (ECKENROTH, WOLF, *B.* **26**, 1465). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 192°.

3.5-Dinitro-salicylsäure-β-naphthylester $C_{17}H_{10}O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Eintragen einer berechneten Menge konz. Salpetersäure in eine Lösung von Salicylsäure-β-naphthylester in Eisessig und 2—3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade (E., W., *B.* **26**, 1465). — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 254°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, leicht in Dimethylanilin.

3.5-Dinitro-salicylsäure-chlorid $C_7H_3O_6N_2Cl = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von PCl_5 auf 3.5-Dinitro-salicylsäure (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222) in Petroläther (R. ANSCHÜTZ, WEBER, SIEBEN, *A.* **346**, 336). Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 69—70° (R. A.; R. A., W., S.). — Einw. auf Natriummalonester: R. A., S., *A.* **368**, 42.

3.5-Dinitro-salicylsäure-nitril, 4.6-Dinitro-2-cyan-phenol $C_7H_3O_5N_3 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Auflösen von Salicylsäurenitril in rauchender Salpetersäure (V. MEYER, *B.* **26**, 1255). Durch Kochen des Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitrils (s. u.) mit Natronlauge (BLANKSMA, *R.* **20**, 416). — Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 175° (V. M.), 177° (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3043). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., W. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — Gibt bei der Verseifung 3.5-Dinitro-salicylsäure (V. M.). — Das Kaliumsalz fällt aus der alkoh. Lösung durch Kalilauge als gelber Niederschlag und detoniert beim Erhitzen (B.). — Verbindung mit Naphthalin $C_{10}H_8 + C_7H_3O_5N_3$. Gelbe Nadeln. F: 125—130° (B.). — Verbindung mit Anthracen. Rubinrote Nadeln. F: 164—165° (B.).

Methyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril $C_8H_5O_5N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Methyläther-5-nitro-salicylsäure-nitril beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1908 II**, 1827). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 71°. — Wird durch alkoh. Ammoniak in 3.5-Dinitro-2-amino-benzonitril (Syst. No. 1903) übergeführt.

Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-nitril $C_9H_7O_5N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2CN$. *B.* Beim Eintröpfeln von Äthyläthersalicylsäurenitril in Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **20**, 412). Beim Nitrieren von Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-nitril (S. 119) mit Salpeterschwefelsäure (B., *C.* **1908** II, 1826). — Blättchen (aus verd. Salpetersäure). F: 72° (B., *R.* **20**, 412; *C.* **1908** II, 1826). — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 3.5-Dinitro-salicylsäurenitril (B., *R.* **20**, 416). — Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht 3.5-Dinitro-2-amino-benzonitril (B., *R.* **20**, 413). Reagiert in analoger Weise mit Hydroxylamin (B., *R.* **20**, 415), mit Methylamin und Äthylamin (B., *R.* **21**, 274) und mit Phenylhydrazin (B., *R.* **20**, 414).

3.5-Dinitro-salicylsäure-amidoxim, 3.5-Dinitro-salicenylamidoxim $C_7H_6O_6N_4 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung des 3.5-Dinitro-salicylsäure-nitrils mit einer alkoh. Lösung salzsauren Hydroxylamins und Soda auf 80° (V. MEYER, BONE, *B.* **26**, 1255 Anm.). — Orangefarbene Tafeln. F: 204°.

5-Chlor-3.6-dinitro-2-äthoxy-benzonitril, Äthyläther-5-chlor-3.6-dinitro-salicylsäure-nitril $C_9H_6O_5N_3Cl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6HCl(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Nitrieren von Äthyläther-5-chlor-6-nitro-salicylsäure-nitril (S. 121) mit Salpeterschwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **21**, 426). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 65°. — Liefert mit alkoh. Ammoniak Äthyläther-5-chlor-3-nitro-6-amino-salicylsäure-nitril (Syst. No. 1911). Bei der Behandlung mit Natriumsulfid entsteht eine gelb krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 146°, neben Natriumnitrit.

3.5-Dibrom-4.6-dinitro-2-oxy-benzoesäure, 3.5-Dibrom-4.6-dinitro-salicylsäure $C_7H_2O_7N_2Br_2 = HO \cdot C_6Br_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der β-Naphthylester entsteht (in unreinem Zustande) beim Eingießen von 2 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure in eine kochende Eisessiglösung von 3.5-Dibrom-salicylsäure-β-naphthylester; man verseift ihn mit Natronlauge (ECKENROTH, WOLF, *B.* **26**, 1469). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 162°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Kaliumsalz. Rötliche Nadeln.

Schwefelanaloga der Salicylsäure.

2-Sulfhydryl-benzoesäure (Thiosalicylsäure) und ihre Derivate.

2 - Sulfhydryl - benzoesäure, 2 - Mercapto - benzoesäure, Thiosalicylsäure $C_7H_6O_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von o-Halogen-benzoesäuren in Form ihrer Alkalisalze mit Alkalihydrosulfiden (CASSELLA & Co., D. R. P. 189200; *Frdl.* **8**, 474; *C.* **1907 II**, 1564) oder Alkalisulfiden (CAS. & Co., D. R. P. 193290; *Frdl.* **8**, 1369; *C.* **1908 I**, 429) in Gegenwart geringer Mengen von Kupfer oder Kupfersalzen unter Druck auf höhere Temperaturen. Man läßt auf die aus Anthranilsänre (Syst. No. 1889) durch Diazotierung erhaltene Lösung Alkalipolysulfid einwirken und kocht die entstandene, in Alkohol fast unlösliche, geschwefelte Verbindung in sodaalkalischer Lösung mit Eisenfeile oder Zinkstaub (KALLE & Co., D. R. P. 205450; *Frdl.* **9**, 541; *C.* **1909 I**, 600). Durch Reduktion von Benzoesäure-sulfinsäure-(2) (Syst. No. 1513) mit Zinkstaub und wäßr. bezw. alkoh. Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1149). Durch Reduktion des bei 40° schmelzenden Dichlorids der Benzoesäure-sulfonsäure-(2) mit Zinkstaub + HCl in äther. Lösung (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1668). Beim Eindampfen einer alkal. Lösung von 2-Rhodan-benzoesäure (S. 128) mit Schwefelnatrium (FRIEDLÄNDER, *B.* **39**, 1062; *A.* **351**, 400). Beim Erhitzen von Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (S. 129) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 115—120° (AULICH, Dissertation [Genf 1893]; zitiert bei LIST, STEIN, *B.* **31**, 1666). — Schwefelgelbe Täfelchen oder Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). Erweicht bei 158°, schmilzt bei 163—164° (L., ST.), 164—165° (GA.). Sublimierbar (L., ST.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol (L., ST.). — Oxydiert sich bereits beim Stehen an der Luft zu Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (L., ST.). Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung vorübergehend blau und erzeugt ebenfalls Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (L., ST.). Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung leicht zu Benzoesäure-sulfonsäure-(2) oxydiert (L., ST.). Gibt durch Erhitzung mit Essigsäureanhydrid auf 140° und Destillation des Reaktionsproduktes neben Diphenyldisulfid wenig Thioxanthon (Syst. No. 2467) und sehr geringe Mengen einer anderen schwefelhaltigen Verbindung [sublimierende Blättchen vom Schmelzpunkt 173°] (F. MAYER, *B.* **42**, 1133). Liefert beim Erhitzen der Alkalisalze mit symm. Dichloräthylen S.S'-Vinylen-bis-thiosalicylsäure (S. 128) (MÜNCH, *Ch. Z.* **32**, 811; *Z. Ang.* **21**, 2059). Gibt, in Natronlauge gelöst, mit Dimethylsulfat in der Wärme S-Methyl-thiosalicylsäure (s. u.) (FR., *A.* **351**, 401), in der Kälte S-Methyl-thiosalicylsäure-methylester (S. 130) (Höchster Farbw., D. R. P. 203882; *C.* **1908 II**, 1791). Darstellung von Leukoverbindungen schwefelhaltiger Küpenfarbstoffe durch Kondensation von Thiosalicylsäure mit Formaldehyd oder Chloral und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Alkali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 219830; D. R. P.-Anmeldung B 43607; *Frdl.* **9**, 572; *C.* **1910 I**, 1075). Überführung dieser Leukoverbindungen in Farbstoffe der Thioindigorotgruppe durch Oxydationsmittel: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 190477; *Frdl.* **9**, 574; *C.* **1907 II**, 2012. Zur Verwendung der Thiosalicylsäure bei der Darstellung von Thioindigorot vgl. *Schultz, Tab.* No. 912. — Bei der Einw. von chloressigsauren Salzen auf das Dinatriumsalz der Thiosalicylsäure in wäßr. Lösung entsteht [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (KA. & Co., D. R. P. 199249; *Frdl.* **9**, 542, 1234; *C.* **1908 II**, 209; FR., *A.* **351**, 402). Die Lösung von Thiosalicylsäure in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen carminrot (L., ST.).

$NaC_7H_5O_2S$. Gelbliche Tafeln (aus Wasser) (GA.). — Silbersalz. Orangegelber, amorpher Niederschlag (AU.; vgl. L., ST.). — Quecksilbersalz $ClHg \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Nädelchen (aus Alkohol) (AU.; vgl. L., ST.).

a) Derivate der Thiosalicylsäure, die lediglich durch Veränderung der Sulfhydrylgruppe entstanden sind.

2-Methylmercapto-benzoesäure, S-Methyl-thiosalicylsäure $C_8H_8O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von methylschwefelsaurem Natrium (Höchster Farbw., D. R. P. 203882; *Frdl.* **9**, 545; *C.* **1908 II**, 1791) oder Dimethylsulfat (FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 401) auf Thiosalicylsäure in alkal. Lösung in der Wärme. Die Isolierung der äußerst luftempfindlichen Thiosalicylsäure wird vermieden, wenn man diazotierte Anthranilsäure mit xanthogensaurem Alkali in sodaalkalischer Lösung bei 70—80° behandelt und das Reaktionsprodukt nach Beendigung der Stickstoffentwicklung mit Ätzkali und methylschwefelsaurem Natrium auf 100—120° erhitzt (H. Fa., D. R. P. 211679; *Frdl.* **9**, 546; *C.* **1909 II**, 320), oder wenn man auf diazotierte Anthranilsäure nach Neutralisation der Carboxylgruppe Schwefelnatrium und methylschwefelsaures Natrium in der Wärme einwirken läßt (H. Fa., D. R. P. 203388; *Frdl.* **9**, 544; *C.* **1908 II**, 1752). Entsteht auch beim Erwärmen einer alkal. Lösung von 2-Rhodan-benzoesäure (S. 128) mit methylschwefelsaurem Natrium (H. Fa., D. R. P. 197520; *Frdl.* **9**, 544; *C.* **1908 I**, 1748). Bei der Einw. methylierender Mittel auf

alkal. Lösungen von Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (S. 129) in der Wärme, neben geringen Mengen des S-Methyl-thiosalicylsäure-methylesters (S. 130) (H. Fa., D. R. P. 193800; *Frdl.* **9**, 543; *C.* **1908** I, 1003). Aus dem entsprechenden Methylester durch Verseifung (H. Fa., D. R. P. 200200; *Frdl.* **9**, 560; *C.* **1908** II, 552). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 164° (Fr.), 168—169° (H. Fa., D. R. P. 193800). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (Fr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich (Fr.). Gibt beim Erhitzen mit einem Gemisch äquimolekularer Mengen KOH und NaOH auf etwas über 200° 3-Oxy-thionaphthen (H. Fa., D. R. P. 200200). Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein roter Säurefarbstoff (H. Fa., D. R. P. 191112; *Frdl.* **9**, 576; *C.* **1908** I, 575). — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol) (H. Fa., D. R. P. 203882).

2-Äthylmercapto-benzoesäure, S-Äthyl-thiosalicylsäure $C_9H_{10}O_2S = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure und äthylschwefelsaurem Natrium bei Gegenwart von Natronlauge in der Wärme (H. Fa., D. R. P. 203882; *C.* **1908** II, 1791). Durch Einw. von Natriumsulfid und äthylschwefelsaurem Natrium auf o-diazobenzoesaures Natrium in der Wärme (H. Fa., D. R. P. 203388; *C.* **1908** II, 1752). Durch Erhitzen von 2-Rhodan-benzoesäure mit Äthyljodid und alkoh. Kali neben dem Äthylester $C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 131), den man durch Erhitzen mit Alkalilauge verseift (H. Fa., D. R. P. 197520; *C.* **1908** I, 1748). — Farbloses oder schwach gelbliches Krystallpulver. F: 134—135°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Essigsäure (H. Fa., D. R. P. 197520).

2-[β.β-Dichlor-vinylmercapto]-benzoesäure, S-[β.β-Dichlor-vinyl]-thiosalicylsäure $C_9H_6O_2Cl_2S = CCl_2{:}CH\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure oder Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (S. 129) und Trichloräthylen beim Erhitzen mit alkoh. Kali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 210644; *C.* **1909** II, 78). — Krystalle (aus Benzol). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser.

2-[β.β-Dibrom-vinylmercapto]-benzoesäure, S-[β.β-Dibrom-vinyl]-thiosalicylsäure $C_9H_6O_2Br_2S = CBr_2{:}CH\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thiosalicylsäure oder Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (S. 129) und Tribromäthylen durch Erhitzen mit alkoh. Kali (B. A. S. F., D. R. P. 210644; *C.* **1909** II, 78). — Krystalle (aus Benzol). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser.

2-Phenylmercapto-benzoesäure, S-Phenyl-thiosalicylsäure, Diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_2S = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 4,0 g Brombenzol und 4,5 g Thiosalicylsäuremethylester mit einer Lösung von 0,6 g Natrium in wenig Methylalkohol und etwas Kupferpulver in wenig Xylol im geschlossenen Rohr auf 160°, behandelt den Rohrinhalt mit Wasserdampf und kocht den Rückstand mit Natronlauge (F. Mayer, *B.* **42**, 1135). Aus Thiophenol, gelöst in überschüssiger Natronlauge, und 2-Carboxy-benzol-diazoniumchloridlösung in der Wärme (Ziegler, *B.* **23**, 2471; Graebe, Schultess, *A.* **263**, 4; Weedon, Doughty, *Am.* **33**, 393). Aus Thiophenolnatrium und o-chlor-benzoesaurem Kalium in Gegenwart von Kupfer bei 220—230° (Goldberg, *B.* **37**, 4526). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 165,5° (Z.), 166° (Gr., Sch.; W., D.), 166—167° (Go.). Sublimierbar (Gr., Sch.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Äther, schwer in Ligroin, kaum in kaltem Wasser (Go.). — Löst sich mit hellgrüner Fluorescenz in konz. Schwefelsäure, dabei in Thioxanthon (Syst. No. 2467) übergehend (Z.; Gr., Sch.). Bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure entsteht Diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) (S. 127), mit konz. oder rauchender Salpetersäure ein Gemisch von Diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) mit 4'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) (S. 127) (W., D.; F. M., *B.* **42**, 3047, 3052). Die Oxydation mit Permanganat führt zu Diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (S. 127) (W., D.). — $NH_4C_{13}H_9O_2S$. Nadeln (Gr., Sch.). — $KC_{13}H_9O_2S$. Nadeln. Wenig löslich in Alkohol (Gr., Sch.).

2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Thiosalicylsäuremethylester (S. 130) mit o-Chlor-nitrobenzol, Natriummethylat und etwas Kupferpulver in Xylol mehrere Stunden auf 140°, destilliert bei 200° die flüchtigen Produkte ab, zieht den gebildeten Ester mit Ligroin aus und verseift ihn mit Kalilauge (F. Mayer, *B.* **42**, 3060). — Gelbe, warzenförmige Krystalle (aus Eisessig). F: 165—166°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, mäßig in Chloroform, schwer in Toluol, unlöslich in Ligroin. — Gibt, mit $KMnO_4$ oxydiert, neben wenig 2'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) hauptsächlich 2'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2). Wird durch $FeSO_4$ und NH_3 zu 2'-Amino-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1839) reduziert. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht 4-Nitro-thioxanthon.

3'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 6 Tle. m-Jod-nitrobenzol und 4,5 Tle. Thiosalicylsäuremethylester mit einer Lösnng von 0,6 Tln. Natrium in Methylalkohol und etwas Kupferpulver in wenig Xylol 6 Stdn. auf 160—170° unter Druck, treibt die Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf ab

und verkocht mit Alkali (F. MAYER, *B.* **42**, 3064). — Gelbe Krystallwarzen (aus Eisessig). F: 168—169°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol. — Gibt mit Eisessig-Chromsäure 3'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) (s. u.), mit $KMnO_4$ 3'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (S. 128). Wird durch $FeSO_4$ und NH_3 zu 3'-Amino-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1840) reduziert. Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid und $AlCl_3$ in Benzol 1-Nitro-thioxanthon.

4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von 2-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf eine fast siedende alkal. Lösung von 4-Nitro-thiophenol (F. MAYER, *B.* **42**, 3050). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Methylalkohol). Erweicht bei 210°, schmilzt bei 229—231°. Mäßig löslich in heißem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroin. Die Lösung des Natriumsalzes ist dunkelrot. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure oder mit Eisessig-Chromsäure 4'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) (s. u.), mit $KMnO_4$ 4'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (S. 128). Mit PCl_5 bei 160—170° entsteht 2-Nitro-thioxanthon.

2-Phenylsulfoxyd-benzoesäure, Diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von S-Phenyl-thiosalicylsäure (S. 126) mit verd. Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure auf 2 Vol. Wasser) (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 394) oder CrO_3 (F. MAYER, *B.* **42**, 3058 Anm.). — Nadeln + $1H_2O$ (aus verd. Alkohol) oder wasserfreie Rhomboeder (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). Die wasserhaltige Form erweicht bei 80—85°, verliert bei 105° Krystallwasser und schmilzt bei 164°; die wasserfreie Form hat den Schmelzpunkt 163° (W., D.). Sehr leicht löslich in Alkoholen, Chloroform, schwer in Äther (W., D.). — Wird beim Erhitzen mit konz. oder rauchender Salpetersäure nicht verändert (W., D.). Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Fluorescenz in Lösung (W., D.), dabei in Thioxanthon übergehend (F. M.). — $Ca(C_{13}H_9O_3S)_2 + 8H_2O$. Nadeln oder Prismen (W., D.). — $Sr(C_{13}H_9O_3S)_2 + 8H_2O$. Nadeln oder Prismen (W., D.). — $Ba(C_{13}H_9O_3S)_2 + 8H_2O$. Nadeln oder Prismen (W., D.).

2'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert einen Ester der 2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 126) mit Eisessig-Chromsäure und verseift das Reaktionsprodukt (F. MAYER, *B.* **42**, 3060). — Schwach gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 277°. Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 4-Nitro-thioxanthon.

3'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 126) oder deren Methylester (S. 130) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (und evtl. nachfolgende Verseifung) (F. M., *B.* **42**, 3064). — Gelbschimmernde Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 222—223° nach vorherigem Erweichen.

4'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_5NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben Diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) (s. o.) bei Behandlung von S-Phenyl-thiosalicylsäure (S. 126) mit rauchender Salpetersäure (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 398; vgl. F. MAYER, *B.* **42**, 3047, 3052). Aus 4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (s. o.) beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder mit Chromsäure in Eisessig (F. M., *B.* **42**, 3051). — Schwach gelbe Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 216° (unkorr.) (W., D.), 216° bis 217° (F. M.), 222° (korr.) (W., D.). Ziemlich schwer löslich in Eisessig, leichter in Alkohol (F. M.). — Gibt mit PCl_5 bei 160—170°, sowie mit Thionylchlorid und ACl_3 in siedendem Benzol 2-Nitro-thioxanthon (F. M.). — $Ba(C_{13}H_8O_5NS)_2 + 6H_2O$. Prismen (W., D.).

2-Phenylsulfon-benzoesäure, Diphenylsulfon-carbonsäure-(2), Sulfobenzid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Phenyl-o-tolyl-sulfid (Bd. VI, S. 371) (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 417), von Phenyl-o-tolyl-sulfon (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 734) oder von S-Phenyl-thiosalicylsäure (S. 126) (W., D., *Am.* **33**, 403) mit Kaliumpermanganat. Beim Erhitzen eines Gemisches von benzolsulfinsaurem und o-chlor-benzoesaurem Kalium mit Wasser und etwas Kupfer unter Druck auf 125—135° oder beim Erhitzen eines Gemisches von o-Chlor-benzoesäure, Benzolsulfinsäure und wasserfreiem Kaliumcarbonat in siedendem Amylalkohol in Gegenwart von wenig Kupfer (U., L., *B.* **38**, 738). — Krystallisiert aus Wasser mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser in Prismen, die bei 51,5° schmelzen (W., D.). Die krystallwasserfreie Säure wird aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 143° (unkorr.) (W., D.), 144° (U., L.), 146° (korr.) (W., D.) erhalten. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, fast unlöslich in Wasser und Ligroin (W., D.). — Wird beim Kochen mit KOH oder Pyridin nicht verändert (W., D.). Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure mit schöner Fluorescenz in Lösung (W., D.), dabei in „Benzophenonsulfon" (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2467) übergehend (U., L.; W., D.). — $Ca(C_{13}H_9O_4S)_2 + 9H_2O$. Platten. Gibt erst bei 175° die letzten Anteile des Krystallwassers ab (W., D.). — $Sr(C_{13}H_9O_4S)_2 + 7^1/_2H_2O$. Ist unterhalb 185° noch nicht krystallwasserfrei (W., D.). — $Ba(C_{13}H_9O_4S)_2$. Nadeln mit wechselndem Krystallwassergehalt. Wird erst bei 175° vollkommen wasserfrei (W., D.).

$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>C_6H_4$

4'-Chlor-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4ClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem mit 4-chlor-benzolsulfinsaurem Kalium, Wasser und einer Spur Kupfer auf 135°, oder beim Erhitzen der beiden Salze in siedendem Amylalkohol in Gegenwart von Kupfer (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 739). — Nadeln (aus Benzol). F: 151°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in siedendem Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser. — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder mit Phosphorpentachlorid in „Chlorbenzophenonsulfon" (s. nebenstehende Formel) über.

CO, SO_2, ·Cl

2'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus mit Soda neutralisierter 2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 126) und $KMnO_4$, neben wenig 2'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2) (S. 127) (MAYER, *B.* **42**, 3061). — Nadeln. F: 197—199°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, schwer in Wasser.

3'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 126) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (M., *B.* **42**, 3065). — Krystalle (aus Eisessig). F: 190°.

4'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus mit Soda neutralisierter 4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 127) und überschüssigem $KMnO_4$ auf dem Wasserbad (M., *B.* **42**, 3053). — Schwach gelbe Würfel (aus Eisessig). F: 196,5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol.

2-o-Tolylsulfon-benzoesäure, 2-Methyl-diphenylsulfon-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von o-chlor-benzoesaurem Kalium und o-toluol-sulfinsaurem Kalium mit Wasser und einer Spur Kupfer auf 135° (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 740). — Prismen (aus Eisessig + Wasser). F: 189°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Alkohol und siedendem Benzol, schwer in Äther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 190° „Methylbenzophenonsulfon" (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2467).

CO, SO_2, CH_3

2-p-Tolylmercapto-benzoesäure, S-p-Tolyl-thiosalicylsäure, 4'-Methyl-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Thio-p-kresols, o-chlor-benzoesaurem Kalium und Kupfer bei 220—230° (GOLDBERG, *B.* **37**, 4527). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 215—216° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Äther, kaum löslich in kaltem Wasser und Ligroin.

2-p-Tolylsulfon-benzoesäure, 4'-Methyl-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von o-chlor-benzoesaurem und p-toluol-sulfinsaurem Kalium mit Wasser und etwas Kupfer auf 125—135° oder aus den genannten Kaliumsalzen in siedendem Amylalkohol in Gegenwart von wenig Kupfer (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 741). — Krystalle (aus Benzol). F: 155°. Löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in siedendem Äther und Benzol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 190° „Methylbenzophenonsulfon" (s. nebenstehende Formel).

CO, SO_2, ·CH_3

2-β-Naphthylmercapto-benzoesäure, S-β-Naphthyl-thiosalicylsäure $C_{17}H_{12}O_2S = C_{10}H_7 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Thio-β-naphthols, o-chlor-benzoesaurem Kalium und Kupfer bei 220—230° (GOLDBERG, *B.* **37**, 4527). — Blättchen (aus Alkohol). F: 200—201° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Äther, kaum in Wasser und Ligroin.

S.S'-Vinylen-bis-thiosalicylsäure $C_{16}H_{12}O_4S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH{:}CH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus symm. Dichloräthylen und 2 Mol.-Gew. eines Alkalisalzes der Thiosalicylsäure (MÜNCH, *Ch. Z.* **32**, 811; *Z. Ang.* **21**, 2059). — Liefert mit sauren Kondensationsmitteln, z. B. rauchender Schwefelsäure, Thioindigorot $C_6H_4{<}^{CO}_{S}{>}C{:}C{<}^{CO}_{S}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2769) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205324; *Frdl.* **9**, 575; *C.* **1909** I, 605).

2-Rhodan-benzoesäure, S-Cyan-thiosalicylsäure $C_8H_5O_2NS = NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus o-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid mit Cuprorhodanid und Kaliumrhodanid bei 70° (FRIEDLÄNDER, *B.* **39**, 1062; *A.* **351**, 399). Beim Erwärmen von Thionaphthenchinonoximacetat-(2) $C_6H_4{<}^{CO}_{S}{>}C{:}N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 2479) mit verd. Sodalösung (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B.* **41**, 241). — Schwach gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 166° (B., F., K.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, kaltem Chloro-

form und Xylol, leicht in Alkohol und Eisessig (F., *A*. **351**. 400). — Beim Eindampfen der alkal. Lösung mit Schwefelnatrium entsteht Thiosalicylsäure (S. 125) (F., *B*. **39**, 1062; *A*. **351**, 400). Beim Erwärmen der alkal. Lösung mit methylschwefelsaurem Natrium erhält man S-Methyl-thiosalicylsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 197520; *Frdl*. **9**, 544; *C*. **1908** I, 1748). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung wird Thiosalicylsäuremethylester (S. 130) erhalten (F., *A*. **351**, 401).

S-[2-Carboxy-phenyl]-thioglykolsäure, [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäure, S-Carboxymethyl-thiosalicylsäure, Thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_8O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B*. Beim Behandeln von Thiosalicylsäure mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 177346, 192075, 199249; *C*. **1906** II, 1888; **1908** I, 781; **1908** II, 209; FRIEDLÄNDER, *B*. **39**, 1062; *A*. **351**, 402). Man setzt o-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid (aus Anthranilsäure in Salzsäure durch Diazotieren erhalten) mit Alkalipolysulfid (K. & Co., D. R. P. 181658; *C*. **1907** I, 1231) oder mit löslichen Metallsulfiden oder Metallhydrosulfiden (Höchster Farbw., D. R. P. 199349; *C*. **1908** II, 210) um und läßt auf das entstandene Reaktionsprodukt chloressigsaures Natrium in alkal. Lösung einwirken. Man trägt eine Lösung von in üblicher Weise diazotierter Anthranilsäure in eine wäßr. Lösung von Thioglykolsäure ein und zersetzt das zunächst entstandene Reaktionsprodukt $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2201) durch allmähliches Erwärmen (K. & Co., D. R. P. 194040; *C*. **1908** I, 1221), durch Kochen mit Wasser oder wasserfreien Lösungsmitteln, wie Essigester, Aceton oder Nitrobenzol (F., *A*. **351**, 402), durch Verrühren mit Wasser unter Zusatz von Kupferpulver bei 20—40° (K. & Co., D. R. P. 201231; *C*. **1908** II, 1070) oder durch Erhitzen in alkal. Lösung (K. & Co., D. R. P. 201232; *C*. **1908** II, 1070). Aus [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-oxalylsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1402) beim Erwärmen mit H_2SO_4 (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B*. **41**, 237). — Nädelchen (aus Essigester). F: 213° (K. & Co., D. R. P. 177346), 216—217° (Zers.) (F., *A*. **351**, 403). Leicht löslich in Alkohol, Aceton (K. & Co., D. R. P. 177346; F., *A*. **351**, 404), Eisessig und Essigester, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, fast unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und Nitrobenzol (F., *A*. **351**, 404). — Liefert beim Erhitzen für sich oder mit indifferenten Lösungsmitteln 3-Oxy-thionaphthen (F., *A*. **351**, 405; K. & Co., D. R. P. 188702; *C*. **1908** I, 72). Beim Verschmelzen mit Ätzalkalien entsteht 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) (F., *B*. **39**, 1062; *A*. **351**, 406; K. & Co., D. R. P. 192075, 196016, 198713; *C*. **1908** I, 781, 1436; **1908** II, 119). Auch mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat wird bei mäßigem Erwärmen 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) erhalten, bei stärkerem Erwärmen entsteht 3-Oxy-thionaphthen (K. & Co., D. R. P. 198712; *C*. **1908** II, 119). Gibt mit rauchender Schwefelsäure einen roten Säurefarbstoff (K. & Co., D. R. P. 177346). Beim Erhitzen von [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäure mit aromatischen Nitroverbindungen entsteht Thioindigorot $C_6H_4<{CO \atop S}>C{=}C<{CO \atop S}>C_6H_4$ (Syst. No. 2769) (F., *A*. **351**, 411; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 187586; *C*. **1907** II, 1719), beim Erhitzen mit Acenaphthenchinon mit oder ohne Kondensationsmittel Acenaphthen-thionaphthen-indigo (Thioindigoscharlach; vgl. *Schultz, Tab*. No. 907; s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2488) (Basler chem. Fabr., D. R. P. 205377; *C*. **1909** I, 605). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht ein Anilinderivat, das bei der Zerlegung durch Säuren 3-Oxy-thionaphthen liefert (K. & Co., D. R. P. 202351; *C*. **1908** II, 1395). Die mit Isatin und Homologen in Gegenwart von Nitrobenzol entstehenden Kondensationsprodukte gehen mit Halogenen rote Küpenfarbstoffe (G. f. ch. I., D. R. P. 191097; *C*. **1907** II, 2095). Beim Erhitzen mit Isatin-α-anil $C_6H_4<{CO \atop NH}>C{:}N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3206) und Essigsäureanhydrid entsteht ein violettblauer Küpenfarbstoff (G. f. ch. I., D. R. P. 190292; *C*. **1907** II, 2094).

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B*. Durch Oxydation von Thiosalicylsäure in alkal. Lösung beim Stehen an der Luft (LIST, STEIN, *B*. **31**, 1666, 1669; vgl. DELISLE, *B*. **22**, 2206; JONES, *Am*. **16**, 366). Durch Zufügen einer Lösung von 15 g Zinnchlorür in 20 g konz. Salzsäure zu einer heißen Lösung von 6 g Benzoesäure-sulfinsäure-(2) (Syst. No. 1513) in 50 g Wasser (GATTERMANN, *B*. **32**, 1150). Auf Zugabe von o-Carboxy-benzoldiazoniumsulfat-Lösung zu einer kalten gesättigten Lösung von SO_2, in der Kupferpulver suspendiert ist (HENDERSON, *Am*. **21**, 208). Durch Erwärmen der beim Einleiten von H_2S in o-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid-Lösung entstehenden roten Verbindung mit Alkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 69073; *Frdl*. **3**, 903). Man läßt äthylxanthogensaures Kalium auf o-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid einwirken, erwärmt die entstandene Verbindung mit Wasser und verseift den so erhaltenen Ester $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot$

CO_2H mit Alkalien (Hö. F.). — Prismen (aus Alkohol). F: 289° (G.), 288—290° (J.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (J.). — Geht beim Oxydieren mit HNO_3 oder $KMnO_4$ in Benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1585) über (Hö. F.). Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 115—120° zu Thiosalicylsäure (S. 125) aufgespalten (AULICH, Dissertation [Genf, 1893]; vgl. L., ST.). — $(NH_4)_2C_{14}H_8O_4S_2 + 2H_2O$. Flächenreiche unsymmetrische Krystalle (L., ST.). — $CaC_{14}H_8O_4S_2 + 3H_2O$. Krystallinisch (AU.).

b) Derivate der Thiosalicylsäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe (bezw. durch Veränderung der Carboxylgruppe und der Sulfhydrylgruppe) entstanden sind.

Thiosalicylsäure-methylester $C_8H_8O_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung der Thiosalicylsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1150; FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 401). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 2-Rhodan-benzoesäure (F.). — Öl von angenehmem Geruch (G.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (F.). Kp: 252° (G.). — Gibt mit o-Chlornitrobenzol und Kupferpulver in Xylol bei 140° 2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 126) (F. MAYER, *B.* **42**, 3060). Gibt mit Chloressigsäure in alkal. Lösung [S-Phenylthioglykolsäure]-o-carbonsäuremethylester (S. 131) (F.).

2-Methylmercapto-benzoesäure-methylester, S-Methyl-thiosalicylsäure-methylester $C_9H_{10}O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiosalicylsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung in der Kälte (Höchster Farbw., D. R. P. 203882; *C.* **1908 II**, 1791). Aus Thiosalicylsäuremethylester durch Methylierung (H. Fa., D. R. P. 200200; *C.* **1908 II**, 552). Durch Einw. von Methyljodid und alkoh. Kali auf den aus diazotierter Anthranilsäure und Kaliumxanthogenat erhältlichen Ester $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H. Fa., D. R. P. 211679; *C.* **1909 II**, 320). — Nadeln. F: 66—67° (H. Fa., D. R. P. 203882), 71° (FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 402). Mit Wasserdampf flüchtig (H. Fa., D. R. P. 200200). Kaum löslich in Wasser (H. Fa., D. R. P. 203882). — Gibt mit Alkalien oder Alkoholaten bei höherer Temperatur 3-Oxy-thionaphthen (H. Fa., D. R. P. 200200).

2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2), S. 126. — Gelbe Krystalle (aus Methylalkohol oder Ligroin). F: 92° (F. MAYER, *B.* **42**, 3060).

3'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 3'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2), S. 126. — Gelbe Rechtecke. F: 112—114° (F. M., *B.* **42**, 3064).

4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 127) mit Methylalkohol und Schwefelsäure (F. M., *B.* **42**, 3051). — Gelbe quadratische Krystalle (aus Methylalkohol). F: 131,5°.

2'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester (s. o.) mit Eisessig-Chromsäure (F. M., *B.* **42**, 3061). — Gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol). F: 147—148°.

3'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 3'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester (s. o.) mit CrO_3 in Eisessig (F. M., *B.* **42**, 3064). — Nadeln (aus Eisessig). F: 137—138°.

4'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-methylester (s. o.) durch Oxydation mit Chromsäure in heißem Eisessig (F. M., *B.* **42**, 3052). — Nadeln (aus Eisessig und Ligroin). F: 143,5°.

2-Phenylsulfon-benzoesäure-methylester, Diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{12}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-chlorid mit Methylalkohol (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 413). — Platten (aus Methylalkohol). F: 63°.

2'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der entsprechenden Säure (S. 128) mit Dimethylsulfat und Kalilauge (F. MAYER, *B.* **42**, 3061). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 127°.

4'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der entsprechenden Säure (S. 128) mit Dimethylsulfat in üblicher Weise (F. M., *B.* **42**, 3054). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 136°.

2-p-Tolylsulfon-benzoesäure-methylester, 4'-Methyl-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{15}H_{14}O_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der entsprechenden Säure (S. 128) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 741). — Prismen (aus Äther). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und siedendem Ligroin.

2-Rhodan-benzoesäure-methylester, S-Cyan-thiosalicylsäure-methylester $C_9H_7O_2NS = NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Rhodan-benzoesäure (S. 128) in Sodalösung und Dimethylsulfat (FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 400; BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B.* **41**, 241). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 76—77°; ist mit Wasserdampf flüchtig (F.; B., F., K.).

[S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäuremethylester, S-Carboxymethyl-thiosalicylsäuremethylester, Thiosalicylsäuremethylester-S-essigsäure $C_{10}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiosalicylsäuremethylester (S. 130) und Chloressigsäure in Natronlauge bei 50—60° (FRIEDLÄNDER, *B.* **39**, 1062; *A.* **351**, 404). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 151°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sonst leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[(S-Phenyl-thioglykolsäure)-o-carbonsäure]-dimethylester, Thiosalicylsäuremethylester-S-essigsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäure (S. 129) oder [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäuremethylester (s. o.) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (FRIEDLÄNDER, *B.* **39**, 1062; *A.* **351**, 405). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 52°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Methylalkohol. — Gibt mit Natriumalkoholat 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-methylester.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{16}H_{14}O_4S_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Thiosalicylsäuremethylesters mit $FeCl_3$ in Alkohol (GATTERMANN, *B.* **32**, 1151). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2') (S. 129) (AULICH, Dissertation [Genf 1893]; G., *B.* **32**, 1151). Durch Kochen des entsprechenden Dichlorids (S. 132) mit Methylalkohol (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1670). — Prismen (aus Alkohol). F: 130,5° (L., ST.), 134° (G.).

2-Äthylmercapto-benzoesäure-äthylester, S-Äthyl-thiosalicylsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Rhodan-benzoesäure (S. 128) mit Äthyljodid in alkoh. Kali, neben S-Äthyl-thiosalicylsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 197520; *C.* **1908** I, 1748). — Krystalle. F: 27—28°; Kp_{10}: 152—153° (H. Fa., D. R. P. 203882; *C.* **1908** II, 1791).

2-[β.β-Dichlor-vinylmercapto]-benzoesäure-äthylester, S-[β.β-Dichlor-vinyl]-thiosalicylsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_2Cl_2S = CCl_2{:}CH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiosalicylsäureäthylester (nicht näher beschrieben) und Trichloräthylen beim Erhitzen mit alkoh. Kali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 210644; *C.* **1909** II, 78). — Hellbraunes zähes Öl. In Alkohol und Benzol leicht löslich, schwieriger in Ligroin, schwer in Wasser.

2-Phenylmercapto-benzoesäure-äthylester, S-Phenyl-thiosalicylsäure-äthylester, Diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 126) mit Äthyljodid (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* **263**, 6). — Nadeln (aus Ligroin). F: 151°.

2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{13}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 126) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (F. MAYER, *B.* **42**, 3060). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 75—76°.

4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{13}O_4NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (S. 127) mit Alkohol und Schwefelsäure (F. M., *B.* **42**, 3051). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 127°.

2'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{13}O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von 2'-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2)-äthylester (s. o.) mit Eisessig-Chromsäure (F. M., *B.* **42**, 3061). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120°.

4'-Nitro-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{13}O_5NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid (F. M., *B.* **42**, 3053). — Fast weiße, warzenförmige Krystalle (aus Ligroin). F: 107—107,5°.

2-Phenylsulfon-benzoesäure-äthylester, Diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{14}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 2-Phenylsulfon-benzoylchlorid (S. 132) mit absol. Alkohol (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 413). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78—79° (korr.).

4'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{13}O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der entsprechenden Säure mit Äthyljodid (F. MAYER, *B.* **42**, 3054). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 101°.

[S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-carbonsäureäthylester, S-Carboxymethyl-thiosalicylsäureäthylester, Thiosalicylsäureäthylester-S-essigsäure $C_{11}H_{12}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiosalicylsäureäthylester und Chloressigsäure in Natronlauge (FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 404). — F: 137°.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester $C_{18}H_{18}O_4S_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Dichlorids (s. u.) mit Alkohol (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1670). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 119—120°. Unlöslich in Wasser.

Thiosalicylsäure-phenylester, Thiosalol $C_{13}H_{10}O_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Thiosalicylsäure mit Phenol unter allmählicher Zugabe von $POCl_3$ (F. MAYER, *B.* **42**, 1134). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure und Natronlauge mit rotbrauner Farbe. — Gibt beim Erhitzen neben Diphenyldisulfid und Phenol wenig Thioxanthon.

[2-Phenylsulfon-benzoesäure]-anhydrid, [Diphenylsulfon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{26}H_{18}O_7S_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-chlorid (s. u.) und Diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (S. 127) auf 135—150° (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 411). — Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 146° (korr.) oder (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 148° (korr.). Beständig gegen konz. Natronlauge. Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 130° „Benzophenonsulfon" $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>C_6H_4$ (Syst. No. 2467).

2-Phenylsulfon-benzoylchlorid, Diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{13}H_9O_3ClS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf Diphenylsulfon-carbonsäure-(2) (S. 127) (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 410). — Prismen (aus Äther). F: 80° (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Ligroin. Wird durch verd. Alkali in der Kälte nicht angegriffen.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2')-dichlorid $C_{14}H_8O_2Cl_2S_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Verreiben der freien Säure (s. o.) mit PCl_5 (Basler chem. Fabr., D. R. P. 80713; *Frdl.* **4**, 1266; LIST, STEIN, *B.* **31**, 1670). — Prismen (aus Benzol). F: 153—154° (L., ST.). Gegen Wasser und Alkali sehr beständig (L., ST.).

2-Phenylsulfon-benzamid, Diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-amid $C_{13}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von Diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-chlorid mit konz. Ammoniak (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 411). — Prismen (aus Wasser). F: 175—175,5° (korr.). Ist sehr beständig.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2')-diamid $C_{14}H_{12}O_2N_2S_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (s. o.) mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat (Basler chem. Fabr., D. R. P. 80713; *Frdl.* **4**, 1266). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Saccharin (Syst. No. 4277).

S-[2-Cyan-phenyl]-thioglykolsäure, [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-[carbonsäurenitril], S-Carboxymethyl-thiosalicylsäurenitril, Thiosalicylsäurenitril-S-essigsäure $C_9H_7O_2NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus S-[2-Amino-phenyl]-thioglykolsäure (Syst. No. 1839) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 414; KALLE & Co., D. R. P. 184496; *C.* **1907** II, 434). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 140° (F.)., 142° (K. & Co., D. R. P. 184496). Leicht löslich in Alkohol, Äther (F.; K. & Co., D. R. P. 184496) und Eisessig (F.), schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroin und Benzol (K. & Co., D. R. P. 184496). — Beim Erwärmen mit Ätzalkalien entsteht 3-Amino-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2645) (F.; K. & Co., D. R. P. 184496, 190674; *C.* **1907** II, 434; **1908** I, 424); bei längerer Einw., namentlich verd. Alkalien, wird 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) bezw. 3-Oxy-thionaphthen (Syst. No. 2385) gebildet (K. & Co., D. R. P. 184496). Auch beim Erhitzen mit Säuren, z. B. Schwefelsäure von 60° Bé, entsteht 3-Oxy-thionaphthen (K. & Co., D. R. P. 190291; *C.* **1908** I, 424).

S-[2-Cyan-phenyl]-thioglykolsäure-methylester, [S-Phenyl-thioglykolsäuremethylester]-o-carbonsäurenitril, Thiosalicylsäurenitril-S-essigsäuremethylester $C_{10}H_9O_2NS = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln der Alkalisalze der S-[2-Cyan-phenyl]-thioglykolsäure (S. 132) in wäßr. Lösung mit Dimethylsulfat unter Zusatz von Dicarbonat (FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 414). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 87—88°.

c) Substitutionsprodukte der Thiosalicylsäure.

S-Methyl-4-chlor-thiosalicylsäure $C_8H_7O_2ClS = CH_3\cdot S\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge und methylschwefelsaurem Natrium auf den aus diazotierter 4-Chlor-2-amino-benzoesäure und Kaliumxanthogenat erhältlichen (nicht isolierten) Ester $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ (Höchster Farbw., D. R. P. 212434; *C.* **1909** II, 767). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210—211°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Äther, heißem Wasser und kaltem Alkohol.

S-[5-Chlor-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure, S-Carboxymethyl-4-chlor-thiosalicylsäure, 4-Chlor-thiosalicylsäure-S-essigsäure $C_9H_7O_4ClS = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Chlor-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren, Umsetzung der Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat und nachfolgende Einw. von Chloressigsäure in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 193724; *C.* **1908** I, 1011). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 190—195° (H. F.). — Bei der Kondensation mit Acenaphthenchinon entsteht der Acenaphthen-chlorthionaphthen-indigo der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2488) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 210905; *C.* **1909** II, 245).

S-[4-Chlor-2-cyan-phenyl]-thioglykolsäure, S-Carboxymethyl-[5-chlor-thiosalicylsäure-nitril], [5-Chlor-thiosalicylsäure-nitril]-S-essigsäure $C_9H_6O_2NClS = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_3Cl\cdot CN$. *B.* Man reduziert 4-Chlor-2-nitro-thiophenol mit Eisen und Salzsäure zu 4-Chlor-2-amino-thiophenol, führt dieses durch Chloressigsäure in S-[4-Chlor-2-amino-phenyl]-thioglykolsäure über und tauscht nach dem SANDMEYERschen Verfahren die NH_2-Gruppe gegen CN aus (KALLE & Co., D. R. P. 202696; *C.* **1908** II, 1477). — Nadeln. F: 164—165°. — Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 70° entsteht 5-Chlor-3-amino-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2645).

S-[β.β-Dichlor-vinyl]-5-brom-thiosalicylsäure $C_9H_5O_2Cl_2BrS = CCl_2:CH\cdot S\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus der — nicht beschriebenen — 5-Brom-thiosalicylsäure mit Trichloräthylen beim Erwärmen mit alkoh. Kali (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 210644; *C.* **1909** II, 78). — Farblose Krystalle. F: 188°.

S-Phenyl-4-nitro-thiosalicylsäure, 5-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4NS = C_6H_5\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von diazotierter 4-Nitro-2-amino-benzoesäure in eine 70° heiße Lösung von Thiophenol in wäßr. Kalilauge und nachfolgendes Aufkochen (F. MAYER, *B.* **42**, 3066). — Gelbe Warzen (aus Eisessig). F: 210° bis 211°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Thionylchlorid und $AlCl_3$ in Benzol 3-Nitro-thioxanthon.

4-Nitro-2-phenylsulfon-benzoesäure, 5-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_6NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methyl-diphenylsulfon (Bd. VI, S. 373) mit $KMnO_4$ (NORRIS, *Am.* **24**, 483). — Nadeln (aus Wasser). F: 196°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser. — $Ca(C_{13}H_8O_6NS)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{13}H_8O_6NS)_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_{13}H_8O_5NClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot COCl$. *B.* Aus der entsprechenden Säure (s. o.) mit PCl_5 und wenig $POCl_3$ (N., *Am.* **24**, 485). — Krystalle (aus Chloroform). F: 109°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Ligroin. — Wird nicht von kaltem, wohl aber von heißem Wasser zerlegt.

Amid $C_{13}H_{10}O_5N_2S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit verd. Ammoniak (N., *Am.* **24**, 486). — Prismen (aus Alkohol oder Chloroform). F: 191—192°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Alkohol, kaum in Wasser, Benzol, Äther.

S-[2-Oxy-phenyl]-3.5-dinitro-thiosalicylsäure, 4.6-Dinitro-2'-oxy-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_7N_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert 2.2'-Dioxy-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 795) mit Natriumamalgam zu Monothiobrenzcatechin und erwärmt dieses mit 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und alkoh. Natron (MAUTHNER, *B.* **39**, 1342). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 216—217°. Leicht löslich in Alkohol und

Äther, schwer in warmem Benzol und Xylol, unlöslich in Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe.

Bis-[4.6-dinitro-2-cyan-phenyl]-sulfid, 4.6.4'.6'-Tetranitro-2.2'-dicyan-diphenylsulfid $C_{14}H_4O_8N_6S = NC\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot S\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzonitril (Bd. IX, S. 416) und Na_2S (BLANKSMA, *R.* **20**, 420). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 238°. Beständig gegen Salpetersäure.

Derivate der 2-Oxy-monothiobenzoesäure.

2-Methoxy-monothiobenzoesäure-S-äthylester $C_{10}H_{12}O_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenreihen von 2-Methoxy-benzoesäure-phenylester mit Natriummercaptid $C_2H_5\cdot SNa$ und absol. Äther (SEIFERT, *J. pr.* [2] **31**, 475). — Aromatisch und mercaptanartig riechendes Öl. Kp_{80}: 197—198° (geringe Zers.).

2-Oxy-monothiobenzoesäure-S-phenylester $C_{13}H_{10}O_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylsäure und Thiophenol mit wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 138; *B.* **22** Ref., 309). — F: 52°.

2-Oxy-monothiobenzoesäure-S-o-tolylester $C_{14}H_{12}O_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäure und Thio-o-kresol mit wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 68111; *Frdl.* **2**, *B.* **3**, 831; Ref., 560). — F: 36°.

2-Oxy-thiobenzamid $C_7H_7ONS = HO\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(SH):NH$. *B.* Bei kurzem Schmelzen von 14 Tln. Salicylsäureamid mit 12 Tln. P_2S_5 (SPILKER, *B.* **22**, 2770). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Geht bei längerem Kochen mit Natronlauge in Salicylsäureamid über. Zerfällt beim Erhitzen in H_2S und Salicylsäurenitril.

3.5-Dibrom-2-oxy-thiobenzamid (?) $C_7H_5ONBr_2S = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot C(SH):NH$ (?). *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von rohem 2-Oxy-thiobenzamid (s. o.) solange mit Bromwasser, als der entstehende Niederschlag noch rein rot ist, löst den abfiltrierten roten Niederschlag in Alkohol und fällt durch überschüssiges Bromwasser (SPILKER, *B.* **22**, 2774). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 230°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol mit violetter Farbe.

2-Oxy-dithiobenzoesäure.

2-Oxy-dithiobenzoesäure, Dithiosalicylsäure $C_7H_6OS_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot SH$. *B.* Man behandelt Salicylaldehyd mit Wasserstoffpersulfid und einem Kondensationsmittel wie $ZnCl_2$ und löst das entstehende harzige Produkt in Alkali (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780). — Orangegelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 46—50°. — Bleisalz. Orangegelbe Nädelchen (aus heißem Xylol).

2. ***3-Oxy-benzol-carbonsäure-(1), 3-Oxy-benzoesäure, m-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Bildung. Neben Salicylsäure, 3.3'-Dioxy-diphenyl, β-Diphenol und einem Harz aus Phenol beim Schmelzen mit Ätzkali (BARTH, *A.* **156**, 95; BARTH, SCHREDER, *B.* **11**, 1332). Aus m-Kresol beim Schmelzen mit Ätzkali (BARTH, *A.* **154**, 361). Die Bildung von 3-Oxy-benzoesäure durch Verschmelzen von m-Kresol mit Ätzalkalien verläuft glatter in Gegenwart von Bleidioxyd (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 797), Kupferoxyd, Mangandioxyd oder Eisenoxyd (FRIEDLÄNDER, LÖW-BEER, D. R. P. 170230; *C.* **1906** II, 471; *Frdl.* **8**, 158). Beim Erhitzen von m-Kresoxyessigsäure (Bd. VI, S. 379) mit Natron auf höhere Temperatur (LEDERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* **4**, 151). Neben Oxyterephthalsäure beim Erhitzen von Thymoxyessigsäure (Bd. VI, S. 538) mit Natron auf 240—250° bis zur Braunrotfärbung (LED.). Aus 3-Oxy-benzaldehyd durch Schmelzen mit Alkali (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2047). Entsteht in geringer Menge, neben viel 4-Oxy-benzoesäure, Diphenyl-carbonsäure-(3), Diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Oxy-isophthalsäure und Spuren von Salicylsäure bei längerem Schmelzen von Benzoesäure mit der 6-fachen Menge Ätzkali (BARTH, SCHREDER, *M.* **3**, 800; vgl. BARTH, *A.* **164**, 138). Neben ungefähr gleichen Teilen 2- und 4-Oxy-benzoesäure bei der Einw. von $1^1/_2$ Mol.-Gew. H_2O_2 auf benzoesaures Ammonium (DAKIN, HERTER, *C.* **1907** II, 2046). Aus 3-Chlor-benzoesäure beim Schmelzen mit Kali (DEMBEY, *A.* **148**, 222). Aus dem Kaliumsalz (BARTH, *A.* **148**, 33; HEINTZ, *A.* **153**, 330; vgl. REMSEN, *Z.* **1871**, 81, 199) oder dem Natriumsalz der Benzoesäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1585) (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2512) durch Schmelzen mit Kali. Beim Behandeln von 3-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) in 120 bis 150 Tln. siedenden Wassers mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) (G. FISCHER, *A.* **127**, 148; vgl. GERLAND, *A.* **91**, 189; GRIESS, *Z.* **1862**, 97; *B.* **9**, 1655; GRAEBE, SCHULTZEN,

A. **142**, 351). Beim Erhitzen von 4-Oxy-phthalsäure mit Salzsäure (D: 1,1) auf 180° (Rée, *A.* **233**, 234). Beim Erhitzen von 2-Oxy-terephthalsäure mit wäßr. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 220° (Burckhardt, *B.* **10**, 148).

Darstellung. Man rührt 500 g des Mononatriumsalzes der Benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit 200 ccm konz. Natronlauge an, erwärmt auf dem Wasserbade, und gibt noch 100 g gepulvertes Ätznatron hinzu; die beim Erkalten erstarrte Masse wird pulverisiert, in 500 g eben zum Schmelzen erhitztes Kali-Natron eingetragen, die Schmelze unter stetem Umrühren allmählich auf 210—220° erhitzt und noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten; nach dem Erkalten löst man in Wasser und zersetzt mit Salzsäure (Offermann, *A.* **280**, 6).

Physikalische Eigenschaften. Nadeln (aus Wasser), Täfelchen oder Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (Jaeger, *Z. Kr.* **42**, 244). Ist triboluminescent (Tschugajew, *B.* **34**, 1822; Trautz, *Ph. Ch.* **53**, 57). Schmeckt süß (Barth, *A.* **148**, 34). F: 188° (Kellas, *Ph. Ch.* **24**, 221), 200° (Fischer, *A.* **127**, 148; Barth, *A.* **154**, 361), 200,8° (Offermann, *A.* **280**, 7). D_4(fest): 1,473 (Schröder, *B.* **12**, 1611). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (Gerland, *A.* **91**, 189). 1 Tl. Säure löst sich in 265 Tln. Wasser von 0° (Ost, *J. pr.* [2] **17**, 232), in 108,2 Tln. Wasser von 18° (Fittica, *B.* **11**, 1208). 100 g Wasser lösen bei 18,8° 0,843 g (Walker, Wood, *Soc.* **73**, 621). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: Berthelot, Werner, *A. ch.* [6] **7**, 148. 100 g Benzol lösen bei 25,0° 0,0101 g; 100 ccm der Lösung in Aceton enthalten bei 23° 26,0 g; 100 ccm der Lösung in Äther bei 17° 9,73 g (Wal., Wood). Wärmetönung beim Lösen in Methylalkohol, Äthylalkohol und Essigester: Timofejew, *C.* **1905** II, 436. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, Orton, *Ph. Ch.* **21**, 373. Absorptionsspektrum: Magini, *R. A. L.* [5] **12** II, 92; *C.* **1904** II, 935. Molekulare Verbrennungswärme: 729,0 Cal. (Stohmann, Kleber, Langbein, *J. pr.* [2] **40**, 130), 726,6 Cal. (St., La., *J. pr.* [2] **50**, 389). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,7 \times 10^{-5}$ (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 247), bei 0°: $7,63 \times 10^{-5}$, bei 25°: $8,33 \times 10^{-5}$, bei 50°: $8,11 \times 10^{-5}$ (Euler, *Ph. Ch.* **21**, 265), bei 17°: $9,27 \times 10^{-5}$ (Berthelot, *A. ch.* [6] **23**, 82). Affinitätsmessung durch Bestimmung des Grades der Farbveränderung von Methylorange und Dimethylaminoazobenzol: Salm, *Ph. Ch.* **63**, 100. Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion durch 3-Oxy-benzoesäure als Maß ihrer Affinität: Koral, *J. pr.* [2] **34**, 111. Elektrische Leitfähigkeit des 3-oxybenzoesauren Natriums in wäßr. Lösung: Ley, Erler, *Z. El. Ch.* **13**, 798. Änderung der Leitfähigkeit der 3-Oxy-benzoesäure bei der schrittweisen Neutralisation mit Natronlauge: Thiel, Roemer, *Ph. Ch.* **63**, 746. Trockne 3-Oxy-benzoesäure bindet bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. NH_3 (Pellizzari, *G.* **14**, 365). Geschwindigkeit der Absorption von NH_3: Hantzsch, *Ph. Ch.* **48**, 308. Wärmetönung bei der Neutralisation der 3-Oxy-benzoesäure mit Natronlauge: Berthelot, Werner, *A. ch.* [6] **7**, 148; Massol, *C. r.* **132**, 780; *Bl.* [3] **19**, 249. 3-Oxy-benzoesäure verhält sich bei der Titration mit Barythydrat gegen Kongorot als einbasische Säure (Walker, Wood, *Soc.* **73**, 619). Die alkal. Lösung der 3-Oxy-benzoesäure löst im Gegensatz zu derjenigen der Salicylsäure kein Kupferhydroxyd (Weith, *B.* **9**, 343). Mit Eisenchlorid gibt 3-Oxy-benzoesäure keine Färbung (Gerland, *A.* **91**, 190).

Chemisches Verhalten. 3-Oxy-benzoesäure ist beim Erhitzen für sich sehr beständig (Graebe, *A.* **139**, 145). Erst bei 300° bräunt sie sich (Klepl, *J. pr.* [2] **25**, 464). Spaltet selbst bei 3-stdg. Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 240° kein CO_2 ab (Cazeneuve, *Bl.* [3] **15**, 76; vgl. Limpricht, *B.* **22**, 2907). Ist auch gegen siedendes Glycerin beständig; zersetzt sich aber beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter CO_2-Entwicklung (Oechsner de Coninck, Raynaud, *C. r.* **136**, 817). Weiteres über die Einw. von Schwefelsäure s. S. 136. Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: Berthelot, *C. r.* **126**, 688. 3-Oxy-benzoesäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat bei 30° Metellagsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2832) neben anderen Produkten, unter denen sich ein Harz von beizenfärbenden Eigenschaften befindet (Perkin, Nierenstein, *Soc.* **87**, 1425). Darstellung eines gelben Beizenfarbstoffes aus 3-Oxy-benzoesäure durch elektrolytische Oxydation in konz. Schwefelsäure oder durch Oxydation mit Ammoniumpersulfat in Schwefelsäure: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 85390; *Frdl.* **4**, 361. Bei der elektrolytischen Reduktion der 3-Oxybenzoesäure in $15^0/_0$iger Schwefelsäure bei 70° wird 3-Oxy-benzylalkohol gebildet (Mettler, *B.* **38**, 1752). 3-Oxy-benzoesäure wird in wäßriger, durch HCl schwach sauer gehaltener Lösung durch Natriumamalgam zu 3-Oxy-benzylalkohol (Bd. VI, S. 896) (von den Velden, *J. pr.* [2] **15**, 165) und 3-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 58) (Tiemann, Will, Sandmann, *B.* **14**, 969) reduziert. Bei der Reduktion von 3-Oxy-benzoesäure mit Natrium und Alkohol entsteht cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (S. 5) (Einhorn, Coblitz, *A.* **291**, 298; D. R. P. 81443; *Frdl.* **4**, 1316) neben trans-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (Perkin, Tattersall, *Soc.* **91**, 486, 488, 489). Läßt man auf 3-Oxy-benzoesäure in einem geeigneten Suspendierungs- oder Lösungsmittel (CS_2, Chloroform, CCl_4, Eisessig oder Schwefel-

säure) 2 At.-Gew. Chlor, zweckmäßig unter Zusatz von wasserfreiem Ferrochlorid, einwirken, so erhält man 4-Chlor-3-oxy-benzoesäure[1]) (S. 143) (MERCK, D. R. P. 74493; *Frdl.* **3**, 847). Leitet man Chlor in eine Lösung von 3-Oxy-benzoesäure in 10 Tln. Eisessig, bis es deutlich vorwaltet, und läßt dann verdunsten, so erhält man 2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzoesäure (S. 143) (ZINCKE, *A.* **261**, 239). Sättigt man eine Lösung von 3-Oxy-benzoesäure in etwa der 10-fachen Menge Eisessig mit Chlor und läßt die Lösung unter zeitweisem Einleiten von Chlor 6—7 Tage stehen, so erhält man die Säure $C_7H_2O_3Cl_6$ [2.4.4.5.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) oder 2.3.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-on-(5)-carbonsäure-(1)] (Syst. No. 1285) (ZI., *A.* **261**, 236). 3-Oxy-benzoesäure gibt in Eisessig mit 2 At.-Gew. Brom 4-Brom-3-oxy-benzoesäure[2]) (COPPADORO, *G.* **32** II, 335); dieselbe Verbindung entsteht bei der Bromierung von 3-Oxy-benzoesäure mit 2 At.-Gew. Brom in CS_2, Eisessig, Chloroform oder CCl_4 unter Zusatz von wasserfreiem Ferrobromid bei 30—40° (MERCK, D. R. P. 71260; *Frdl.* **3**, 848). Bei der Bromierung von 3-Oxy-benzoesäure in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Brom entstehen 4-Brom-3-oxy-benzoesäure[2]), 4.6-Dibrom-3-oxy-benzoesäure und 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzoesäure (COP., *G.* **32** II, 337). Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Brom auf die mäßig erwärmte eisessigsaure Lösung von 3-Oxy-benzoesäure entstehen 4.6-Dibrom-3-oxy-benzoesäure und 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzoesäure, neben einer bei 212° schmelzenden Verbindung (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1483). 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzoesäure erhielt WERNER (*Bl.* [2] **46**, 276) aus 3-Oxy-benzoesäure auch mit 3 Mol.-Gew. Brom enthaltendem Bromwasser. Beim Behandeln der alkoh. Lösung der 3-Oxy-benzoesäure mit Jod in Gegenwart von HgO entsteht 4-Jod-3-oxy-benzoesäure[3]) (WESELSKY, *A.* **174**, 102, 105). Über die Einw. von Jod auf die alkal. Lösung von 3-Oxy-benzoesäure vgl.: MESSINGER, VORTMANN, *B.* **22**, 2321. Bei kurzem Kochen der wäßr. Lösung von 3-Oxy-benzoesäure mit verd. Salpetersäure (D: 1,045) entstehen 2-Nitro-, 4-Nitro- und 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure[4]) (GRIESS, *B.* **20**, 405). 3-Oxy-benzoesäure wird durch Behandlung mit Sulfurylchlorid nicht verändert (PERATONER, *G.* **28** I, 233). Bei der Einw. von etwa $1^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_5 auf 3-Oxy-benzoesäure wird Phosphorsäure-[3-chlorformyl-phenylester]-dichlorid $Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$ (S. 140) gebildet (R. ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* **239**, 334). Einw. von $POCl_3$ auf 3-Oxy-benzoesäure bei 40—50°: H. SCHIFF, *B.* **15**, 2588; auf das Mononatriumsalz: R. RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 304. Das Dikalium- oder das Dinatriumsalz der 3-Oxy-benzoesäure liefert im Gegensatz zu Salicylsäure und 4-Oxy-benzoesäure beim Erhitzen im Kohlensäurestrome keine mehrbasischen Säuren (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 435). Einw. von CO_2 auf das trockne Natriumsalz des 3-Oxy-benzoesäure-äthylesters s. bei diesem, S. 139. 3-Oxy-benzoesäure wird beim Erhitzen mit 8—10 Tln. Ätznatron erst oberhalb 360° angegriffen, dabei entsteht relativ wenig Phenol (ca. 40%) (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1257). Die Monoalkalisalze der 3-Oxy-benzoesäure zersetzen sich erst bei hoher Temperatur unter Bildung von sehr wenig Phenol; eine Umwandlung der 3-Oxy-benzoesäure in Salicylsäure oder 4-Oxy-benzoesäure findet dabei nicht statt (KU.). Bei der Destillation von 3-Oxy-benzoesäure mit Kalk erhält man Phenol (ROSENTHAL, *Z.* **1869**, 627; LADENBURG, *B.* **7**, 1686). Auch bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes geht Phenol über; im Rückstande findet sich Salicylsäure, 5-Oxy-isophthalsäure (Syst. No. 1140) und 4-Oxy-phthalsäure (?) (Syst. No. 1140) (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* **3**, 134). 3-Oxy-benzoesäure bleibt beim Erhitzen mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Barythydrat auf 350° unverändert, wendet man aber $3^1/_2$ Mol.-Gew. Baryt an, so erfolgt bei 350° fast glatte Spaltung in CO_2 und Phenol (KLEPL, *J. pr.* [2] **27**, 159). 3-Oxy-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 180—200° Anthrarufin (Bd. VIII, S. 453), Metabenzdioxyanthrachinon (Bd. VIII, S. 457) und Anthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 463) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 1225; **11**, 969, 1176; vgl. BARTH, SENHOFER, *A.* **170**, 101; OFFERMANN, *A.* **280**, 8). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 190° entsteht 2.6-Dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (OFF.). Durch Erhitzen von 3-Oxy-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von krystallisierter Borsäure

---

[1]) Vgl. dagegen die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BEYER (*R.* **40**, 625).

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen v. HEMMELMAYR (*M.* **34**, 373 Anm.) und BEYER (*R.* **40**, 628) nach, daß die von COPPADORO bei der Bromierung von 3-Oxy-benzoesäure erhaltene Monobromoxybenzoesäure nicht 6-Brom-3-oxy-benzoesäure, sondern 4-Brom-3-oxy-benzoesäure ist.

[3]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] stellen BEYER (*R.* **41**, 701), sowie BRENANS und PROST (*C. r.* **178**, 1286) die Konstitution der Jod-3-oxy-benzoesäure von WESELSKY als 4-Jod-3-oxy-benzoesäure fest.

[4]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weist BEYER (*R.* **40**, 624) nach, daß die bei der Nitrierung von 3-Oxy-benzoesäure neben 2-Nitro- und 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure entstehende, von GRIESS als 5-Nitro-3-oxy-benzoesäure angesprochene Nitrosäure mit der 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure identisch ist (vgl. auch BRENANS, PROST, *C. r.* **178**, 1285).

auf 260—280°, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen wird 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 569) erhalten (BAYER & Co., D. R. P. 81959; *Frdl.* **4**, 273).

Beim Kochen von 3-Oxy-benzoesäure mit Chloroform und Natronlauge entstehen 3-Oxy-4-formyl-benzoesäure (Syst. No. 1402) und (nicht rein erhaltene) 5-Oxy-2-formyl-benzoesäure (TIEMANN, LANDSHOFF, *B.* **12**, 1334). Beim Behandeln von 3-Oxy-benzoesäure mit Alkohol und Salzsäure entsteht 3-Oxy-benzoesäure-äthylester (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* **142**, 351). Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylalkohol in Gegenwart von HCl: KAILAN, *M.* **28**, 120; mit Methylalkohol und mit Äthylalkohol in Gegenwart von HCl bei verschiedenen Temperaturen: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221. 3-Oxy-benzoesäure kondensiert sich mit Chloral in Gegenwart von Schwefelsäure leicht zu 6-Oxy-3-trichlormethyl-phthalid $HO \cdot C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CO \\ CH(CCl_3) \end{smallmatrix} > O$ (Syst. No. 2510) (FRITSCH, *A.* **296**, 344). Bei 10-stdg. Erhitzen von 3-Oxy-benzoesäure mit Benzoesäure und 10% Wasser enthaltender Schwefelsäure auf 180—200° entstehen neben den Kondensationsprodukten der 3-Oxy-benzoesäure (Anthrarufin, Metabenzdioxyanthrachinon und Anthraflavinsäure) 1-Oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 338) und 2-Oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 342) (LIEBERMANN, V. KOSTANECKI, *B.* **19**, 329, 752 Anm.; *A.* **240**, 262). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 3-Oxy-benzoesäure und Zimtsäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht Anthracumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2485) (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3141). Das Methylaminsalz der 3-Oxy-benzoesäure zerfällt beim Erhitzen in Methylamin und 3-Oxy-benzoesäure; das Tetraäthylammoniumsalz zerfällt beim Destillieren in 3-Oxy-benzoesäure-äthylester und Triäthylamin; das Anilinsalz verhält sich beim Erhitzen wie das Methylaminsalz; das Triäthylphenylammoniumsalz liefert 3-Oxy-benzoesäure-äthylester und Diäthylanilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 437, 439, 441). Beim Erhitzen von 3-Oxy-benzoesäure mit Diphenylamin + $ZnCl_2$ auf 245—260° entsteht der Äther des 9-[3-Oxy-phenyl]-acridins $\left[N \lessgtr \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} \gtrless C \cdot C_6H_4 - \right]_2 O$ (Syst. No. 3121) (LANDAUER, *Bl.* [3] **31**, 1086).

(Formel: CO, C, O, CH, CO)

In den tierischen Organismus eingeführte 3-Oxy-benzoesäure erscheint im Harn teils als 3-Carboxy-phenylschwefelsäure (S. 138), teils als 3-Oxy-hippursäure (S. 141) (BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 256, 260).

Salze. $NH_4C_7H_5O_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (BARTH, *A.* **148**, 36). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Grünliche Nadeln (BARTH, *A.* **148**, 37). — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. In Wasser ziemlich leicht löslich (DEMBEY, *A.* **148**, 223). — $Ba(C_7H_5O_3)_2$. Gummiartig (BARTH, *A.* **148**, 35). — $Cd(C_7H_5O_3)_2$. Warzen oder Nadeln (BARTH, *A.* **148**, 36). — $TlC_7H_5O_3$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 434). — $Tl_2C_7H_4O_3$. Prismen. In Wasser leicht löslich (KU.). — Methylaminsalz $CH_5N + C_7H_6O_3$. Hygroskopisch (KU.).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus 3-Oxy-benzoesäure.

Über Anhydrisierungsprodukte der 3-Oxy-benzoesäure „Di-m-oxybenzoid" $C_{14}H_{10}O_5$(?) und „Okta-m-oxybenzoid" $C_{56}H_{34}O_{17}$ (?) vgl. H. SCHIFF, *B.* **15**, 2588.

Funktionelle Derivate der 3-Oxy-benzoesäure.

3-Methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung und Dimethylsulfat (GRAEBE, *A.* **340**, 211). 3-Methoxy-benzoesäure-methylester entsteht beim Erhitzen von 3-Oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. KOH und 2 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 140°; man verseift den Ester durch Kochen mit Kalilauge (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* **142**, 352). 3-Methoxy-benzoesäure entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. m-Carboxy-benzoldiazoniumsulfat (Syst. No. 2201) mit 10 Tln. Methylalkohol auf dem Wasserbade (GRIESS, *B.* **21**, 979; vgl. WEIDA, *Am.* **19**, 555). 3-Methoxy-benzoesäure entsteht durch Oxydation von Methyl-m-tolyl-äther (Bd. VI, S. 376) mit wäßr. Permanganatlösung (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **8**, 887; ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* **36**, 1805; BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 316). Bei der Oxydation von 3-Methoxy-phenylaceton (Bd. VIII, S. 106) mit CrO_3 (B., T.). Durch Reduktion von 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure (Syst. No. 1136) mit Natrium und Alkohol (SEMMLER, *B.* **41**, 1772). — Nadeln (aus Wasser). F: 105° (SE.), 106—107° (O., PF.; HÜBNER, *M.* **15**, 721), 109° (B., T.), 110° (ULL., UZ.). Läßt sich unzersetzt unter gewöhnlichem Druck destillieren (O., PF.). Kp_{10}: 170—172° (SE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser (GR., SCH.). — Gibt bei längerem Erhitzen auf 240° 3-Methoxy-benzoesäure-methylester (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 153). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure 3-Methoxy-benzylalkohol (METTLER, *B.* **39**, 2939). Beim Destillieren des Calciumsalzes im Wasser-

stoffstrome entstehen 3-Methoxy-benzoesäure-methylester, Phenol und Anisol (H.). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in kaltem Wasser (GR., SCH.). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Prismen (O., PF.).

3-Äthoxy-benzoesäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* 3-Äthoxy-benzoesäure-äthylester entsteht beim Erhitzen von 3-Oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Ätzkali und 2 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 140° im geschlossenen Rohr; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kali (HEINTZ, *A.* **153**, 331; vgl. ROSENTHAL, *A.* **153**, 346). 3-Äthoxy-benzoesäure entsteht beim Erhitzen von m-Carboxy-benzoldiazoniumsulfat (Syst. No. 2201) mit Alkohol auf dem Wasserbade (FITTICA, *B.* **11**, 1209; GRIESS, *B.* **21**, 979; vgl. WEIDA, *Am.* **19**, 556). 3-Äthoxy-benzoesaures Natrium entsteht bei schwachem Erhitzen des Natriumsalzes des 3-Oxy-benzoesäure-äthylesters (ROSENTHAL, *A.* **153**, 346). Bei der Oxydation von Äthyl-m-tolyl-äther (Bd. VI, S. 376) mit wäßr. Permanganatlösung (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **8**, 889). — Nadeln (aus Wasser). F: 135° (R.), 137° (H.; O., PF.). Sublimiert in Nadeln (R.). Löslich in Alkohol und Äther (H.; R.) und Benzol (R.), schwerer löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser (H.; R.). — Bei der Kondensation mit 4.4′-Bis-[dimethylamino]-benzhydrol entsteht 4-Äthoxy-4′.4″-bis-[dimethylamino]-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (FRITSCH, *A.* **329**, 66). — $AgC_9H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser) (H.; R.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Warzen (H.; R.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kugelige Krystallaggregate. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem (H.; vgl. FI.).

3-Allyloxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$[1]. *B.* Man behandelt 3-Oxy-benzoesäure-äthylester mit Allyljodid und alkoh. Kali und erhitzt das destillierte Reaktionsprodukt mit wäßr. Kali (SCICHILONE, *G.* **12**, 453). — Blättchen. F: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Wasser.

3-Phenoxy-benzoesäure, Diphenyläther-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von m-Carboxy-benzoldiazoniumsulfat mit Phenol (GRIESS, *B.* **21**, 980). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. Destillierbar. Fast unlöslich in Wasser, auch in kochendem, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — $Ba(C_{13}H_9O_3)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Undeutliche Blättchen.

3-Acetoxy-benzoesäure $C_9H_8O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-benzoesäure mit Acetylchlorid auf 100—110° (HEINTZ, *A.* **153**, 340) oder beim Tröpfeln von Acetylchlorid auf trocknes 3-oxy-benzoesaures Natrium (HEINTZ, *A.* **153**, 342). Beim Schütteln einer konz. Lösung von 3-oxy-benzoesaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* **26** II, 483). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 125° (O., M.), 127° (HEINTZ), 127—129° (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 1558). Löslich in heißem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Äther (HEINTZ). — Gibt mit Diazomethan ein Produkt, das beim Verseifen 3-Methoxy-benzoesäure (S. 137) liefert (HER., T.).

Phenoxyessigsäure-m-carbonsäure, m-Carboxy-phenylätherglykolsäure, Phenylätherglykolsäure-m-carbonsäure, [3-Oxy-benzoesäure]-O-essigsäure $C_9H_8O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim gelinden Erwärmen einer alkal. Lösung von 3-Formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 60) mit der berechneten Menge stark verdünnter, wäßr. Permanganatlösung (ELKAN, *B.* **19**, 3044). — Nadeln (aus Wasser). F: 206°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2C_9H_6O_5$.

Schwefelsäure-mono-[3-carboxy-phenylester], 3-Carboxy-phenylschwefelsäure $C_7H_6O_6S = HO\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Die Dikaliumverbindung entsteht beim allmählichen Eintragen von 17 Tln. $K_2S_2O_7$ in eine Lösung von 10 Tln. 3-Oxy-benzoesäure und 8 Tln. Ätzkali in 25 Tln. Wasser unter schwachem Erwärmen (BAUMANN, *B.* **11**, 1915). Findet sich neben 3-Oxy-hippursäure (S. 141) im Harn von Hunden und Menschen nach dem Einnehmen von 3-Oxy-benzoesäure (BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 256, 260). — $K_2C_7H_4O_6S$. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung (B.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in 3-Oxy-benzoesäure und Schwefelsäure (B.).

Phosphorsäure-mono-[3-carboxy-phenylester], Mono-[3-carboxy-phenyl]-phosphorsäure $C_7H_7O_6P = (HO)_2OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Phosphor-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigten CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 85 Anm., daß die hier aufgeführte Verbindung von SCICHILONE nicht die ihr zugeschriebene Konstitution besitzt.

säure-[3-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (S. 140) oder von Phosphorsäure-[3-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (S. 140) mit Wasser (R. ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* **239**, 336, 341). — Schuppen. F: 200—201°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zerfällt erst beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° in Phosphorsäure und 3-Oxy-benzoesäure.

3-Oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der methylalkoholischen Lösung der 3-Oxy-benzoesäure mit Schwefelsäure (WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 651; TINGLE, *Am.* **25**, 148, 155). Durch Zusatz von Methylalkohol zu dem bei der Einw. von $SOCl_2$ auf 3-Oxy-benzoesäure entstandenen sirupösen Reaktionsprodukt (H. MEYER, *M.* **22**, 430). — Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther). F: 69° (W., B.), 70° (T.), 71,5° (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3026). Kp_{709}: 280—280,5° (BAE., V.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *B.* **28**, 2880; *Ph. Ch.* **18**, 609; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 350; in p-Dibrom-benzol, p-Chlor-brombenzol, p-Dichlor-benzol: AU., *Ph. Ch.* **30**, 329, 331, 333. — Beim Kochen mit Anilin entstehen (im Gegensatz zum Verhalten des Methylesters der Salicylsäure und des der 4-Oxy-benzoesäure) keine Methylderivate des Anilins (T.).

3-Methoxy-benzoesäure-methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Oxy-benzoesäure mit Methyljodid und Kali (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* **142**, 352; HÜBNER, *M.* **15**, 720). Beim Erhitzen von 3-Oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. methylalkoholischem Kali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid (PERKIN, *Soc.* **69**, 1176). Durch längeres Erhitzen von 3-Methoxy-benzoesäure (S. 137) auf ca. 240° (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 153). Aus 3-methoxy-benzoesaurem Silber und Methyljodid (SEMMLER, *B.* **41**, 1772). Aus 3-Oxy-benzoesäure-methylester (s. o.) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3026). — Öl. Kp: 236—238° (H.). Kp_{718}: 239—241° (BAE., V.). Kp_{760}: 252° (korr.) (PERKIN); Kp_{10}: 121—124°; D^{20}: 1,131; n_D: 1,52236 (SE.).

3-Oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 3-Oxy-benzoesäure (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* **142**, 351). Aus 3-Oxy-benzoesäure mit Alkohol und Schwefelsäure (MAZZARA, *G.* **29 I**, 376). Aus 3-oxy-benzoesaurem Kalium und Äthyljodid bei 130° im geschlossenen Rohr (HEINTZ, *A.* **153**, 337). — Tafeln (aus Wasser oder Äther), Blättchen (aus Benzol). F: 72° (H.; M.), 72—73° (DEMBEY, *A.* **148**, 224), 72—74° (GR., SCH.). Kp: 282° (H.), 295° (M.). Kp_{65}: 211° (BISCHOFF, *B.* **33**, 1404). Leicht löslich in Alkohol, Äther, ziemlich in heißem Wasser, kaum in kaltem Wasser (GR., SCH.). Oberflächenspannung: HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 441. Absorption von Ammoniakgas durch festen 3-Oxy-benzoesäure-äthylester: HANTZSCH, *B.* **40**, 3800. — Die Natriumverbindung des 3-Oxy-benzoesäure-äthylesters geht beim Erhitzen in 3-äthoxy-benzoesaures Natrium über (ROSENTHAL, *A.* **153**, 346). Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf 3-Oxy-benzoesäure-äthylester entstehen 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure-äthylester und 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure-äthylester (M.; MAZZARA, BERTOZZI, *G.* **30 II**, 84). Bei der Einw. von CO_2 auf die trockne Natriumverbindung des 3-Oxy-benzoesäure-äthylesters bei 170° unter Druck entsteht 2-Oxy-terephthalsäure-äthylester-(4) (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 14; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 56621; *Frdl.* **3**, 828). 3-Oxy-benzoesäure-äthylester wird durch Natronlauge schon in der Kälte verseift (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3364), ebenso durch alkal. Hydroxylaminlösung (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1275). Umsetzung der Natriumverbindung mit α-Brom-fettsäureestern: BISCHOFF, *B.* **33**, 1404.

3-Methoxy-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3-Methoxy-benzoesäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (PERKIN, *Soc.* **69**, 1177). Man läßt zu einer Lösung von 3-Oxy-benzoesäure-äthylester mit der berechneten Menge Methyljodid in Alkohol unter Umschütteln die berechnete Menge alkoh. Kalis fließen und kocht bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (FRITSCH, *A.* **296**, 350). — Kp_{760}: 260—261° (korr.) (P., *Soc.* **69**, 1177), Kp: 250—252° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 316), Kp_{50}: 163° (F.). D_4^4: 1,1147; D_{15}^{15}: 1,1055; D_{25}^{25}: 1,0987 (P., *Soc.* **69**, 1177); D^{18}: 1,100 (B., T.). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1130, 1238. — Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid auf 3-Methoxy-benzoesäure-äthylester entsteht Dimethyl-[3-methoxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 929), bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid entsteht β-[3-Methoxy-phenyl]-propylen (Bd. VI, S. 573) (B., T.). 3-Methoxy-benzoesäure-äthylester kondensiert sich mit Chloralhydrat in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 6-Methoxy-3-trichlormethyl-phthalid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3{<}{\overset{CH(CCl_3)}{\underset{CO}{}}}{>}O$ (F.).

3-Äthoxy-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. 3-Oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und 2 Mol.-Gew. Kali

mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 140° (HEINTZ, *A.* **153**, 331; ROSENTHAL, *A.* **153**, 346). Man läßt zu einer Lösung von 3-Oxy-benzoesäure-äthylester und der berechneten Menge Äthylbromid in Alkohol unter Umschütteln langsam die berechnete Menge alkoh. Kalis fließen und kocht bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (FRITSCH, *A.* **296**, 350). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). Kp: 264° (R.), 263° (H.); Kp_{50}: 172—173° (F.). D_0^0: 1,0875; D_{20}^{20}: 1,0725 (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (H.). — Kondensiert sich mit Chloralhydrat in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 6-Äthoxy-3-trichlormethyl-phthalid $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 <\substack{CH(CCl_3) \\ CO}> O$ (F.).

3-Benzoyloxy-benzoesäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäure-äthylester oder 3-Äthoxy-benzoesäure-äthylester mit Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, *A.* **290**, 170). Aus dem Kaliumsalz des 3-Oxy-benzoesäure-äthylesters und Benzoylchlorid (L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Phthalyl-bis-[3-oxy-benzoesäure-äthylester] $C_{26}H_{22}O_8 = C_6H_4(CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und 3-Oxy-benzoesäure-äthylester in Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 275). — Krystalle (aus Äther). F: 66°. Sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit Alkalien oder Salzsäure erfolgt Zerfall in Phthalsäure und 3-Oxy-benzoesäure.

3-Oxy-benzoesäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ oder **3-Oxy-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester** $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Entsteht neben wenig von dem isomeren Ester (s. u.) bei $2^1/_2$-stdg. Behandeln einer Lösung von 5 g 3-Oxy-benzoesäure in 40 g Glycerin mit Chlorwasserstoff bei 120—140° (GÖTTIG, *B.* **24**, 3846). — Bräunliche fettartige Warzen (aus Alkohol). F: 76—79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Benzol, kaum in kaltem Wasser. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien in 3-oxy-benzoesaures Alkali und Epichlorhydrin gespalten.

3-Oxy-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ oder **3-Oxy-benzoesäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester** $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Neben einer geringeren Menge des isomeren Esters (s. o.) bei 5-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 30 g 3-Oxy-benzoesäure in 300 g Glycerin bei 86° (GÖTTIG, *B.* **24**, 2742). — Nadeln (aus Wasser), Plättchen (aus Alkohol). F: 90°. — Beim Erhitzen mit Kali auf 100° entsteht Epichlorhydrin.

3-Methoxy-benzoylchlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoesäure und PCl_5 (ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2813). — Kp_{733}: 242—243°. — Gibt mit Benzol und $AlCl_3$ 3-Methoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 158).

Phosphorsäure-[3-chlorformyl-phenylester]-dichlorid, [3-Chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_3P = Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäure und $1^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_5 (R. ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* **239**, 334). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{11-12}: 168—170°; D_4^{20}: 1,54844. — Siedet bei langsamer Destillation an der Luft bei 315—322°, dabei teilweise sich zersetzend unter Abspaltung von $POCl_3$. — Wird von Wasser in HCl und Phosphorsäure-mono-[3-carboxy-phenylester] (S. 138) zerlegt. Liefert mit PCl_5 bei 150° Phosphorsäure-[3-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (s. u.).

Phosphorsäure-[3-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid, [3-Chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-tetrachlorid $C_7H_4O_2Cl_5P = Cl_4P \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ [1]). *B.* Bei 30-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phosphorsäure-[3-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (s. o.) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 150° (R. ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* **239**, 339). — Flüssig. Kp_{11}: 178°. — Wird von Wasser in HCl und Phosphorsäure-mono-[3-carboxy-phenylester] (S. 138) zerlegt. Liefert mit PCl_5 bei 180° 3-Chlor-benzotrichlorid (Bd. V, S. 303).

3-Oxy-benzamid $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von m-[Aminoformyl]-benzoldiazoniumnitrat $O_2N \cdot O \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ mit Wasser (GRIESS, *Z.* **1866**, 1). Aus 3-Oxy-benzoesäure-äthylester und konz. Ammoniaklösung (SCHULERUD, *J. pr.* [2] **22**, 290). — Blättchen (aus Wasser). F: 167° (SCH.), 170,5° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* **21**, 290). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol oder Äther, schwer in kaltem Wasser (G.; SCH.), unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol (SCH.). — Durch Einw. von stark alkalischem,

[1]) Nach einer Privatmitteilung von L. ANSCHÜTZ hat sich diese Konstitution, welche von R. ANSCHÜTZ noch nicht als sicher angesehen wurde, als die richtige erwiesen.

unterbromigsaurem Alkali entsteht 2.4.6-Tribrom-3-amino-phenol (VAN DAM, *R.* **18**, 416). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure oder Barythydrat: REID, *Am.* **24**, 401, 411. — Schmeckt bitter (G.).

3-Oxy-benzaminoessigsäure, [3-Oxy-benzoyl]-glycin, 3-Oxy-hippursäure $C_9H_9O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Tritt im Harn des Hundes nach Eingabe von 3-Oxy-benzoesäure auf (BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 260). Man verkocht das Sulfat der aus 3-Amino-hippursäure erhältlichen Diazoniumverbindung mit Wasser (GRIESS, *B.* **1**, 190; CONRAD, *J. pr.* [2] **15**, 259). — Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (G.). — Zerfällt beim Behandeln mit konz. Salzsäure in Glycin und 3-Oxy-benzoesäure (C.).

3-Äthoxy-benzamid $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Äthoxy-benzoesäure und Ammoniumcarbonat bei Wasserbadtemperatur (FRITSCH, *A.* **329**, 69). — Nadeln (aus Aceton + Benzol oder aus Wasser). F: 139—139,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, schwerer in Äther, sehr wenig in Ligroin und Petroläther.

N-Methyl-3-äthoxy-benzamid $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Äthoxy-benzoesäure und Methylamin (FRITSCH, *A.* **329**, 70). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 64°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin und Petroläther.

N.N-Dimethyl-3-äthoxy-benzamid $C_{11}H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 3-Äthoxy-benzoesäure und Dimethylamin (FRITSCH, *A.* **329**, 71). — Öl; erstarrt nicht im Kältegemisch.

3-Oxy-benzonitril, 3-Cyan-phenol $C_7H_5ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-benzoesäure im Ammoniakstrome zunächst auf 220—230°, dann auf 300—320° (SMITH, *J. pr.* [2] **16**, 221). In geringer Menge beim Destillieren von 3-Oxy-benzoesäure mit Rhodankalium (S., *J. pr.* [2] **16**, 225). Aus 3-Amino-phenol durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (AHRENS, *B.* **20**, 2953). Beim Kochen von m-Cyan-benzoldiazoniumsulfat mit Wasser (GRIESS, *B.* **8**, 859). — Prismen (aus Alkohol oder Äther), Blättchen (aus Wasser). F: 82° (G.; S.). Destillierbar (G.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Wasser (G.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol, p-Chlor-brombenzol und p-Dichlor-benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 330, 332, 333. — Zerfällt beim Erhitzen mit starker Salzsäure in NH_3 und 3-Oxy-benzoesäure (G.). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure ein x-Nitro-3-oxy-benzonitril (S.). — Schmeckt intensiv süß und zugleich stark beißend (G.).

3-Acetoxy-benzonitril $C_9H_7O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Bei $2^1/_2$-stdg. Kochen von 1 Tl. 3-Oxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 61) mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid (CLEMM, *B.* **24**, 827). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 60°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin. — Wird schon durch gelindes Erwärmen mit verd. Natronlauge in 3-Oxy-benzonitril und Essigsäure gespalten.

3-Oxy-benzhydroxamsäure, N-[3-Oxy-benzoyl]-hydroxylamin $C_7H_7O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH):N \cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung durch Benzolsulfhydroxamsäure (Syst. No. 1520) (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 222, 378). Aus 3-Oxy-benzoesäure-äthylester und Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoh. Lösung (A., C., *R. A. L.* [5] **18** I, 223). — Krystalle (aus Äther + Essigester). Schmilzt gegen 72°; leicht löslich in warmem Wasser (A., C., *R. A. L.* [5] **18** I, 222). Gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung; liefert ein grünliches Kupfersalz (A., C., *R. A. L.* [5] **18** I, 222).

3-Oxy-benzamidoxim, 3-Oxy-benzenylamidoxim $C_7H_8O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 3-Oxy-benzonitril in absol. Alkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf 60° (CLEMM, *B.* **24**, 829). — Nadeln (aus Wasser). F: 71°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin. Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine dunkelrote Färbung. — Gibt mit Äthyljodid und Natriumäthylat 3-Äthoxy-benzamidoximäthyläther (S. 142). Liefert in Kalilauge mit Benzoylchlorid 3-Benzoyloxy-benzamidoximbenzoat (S. 142). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid in der Kälte 3-Oxy-benzamidoximacetat (S. 142). Beim Erhitzen von 3-Oxy-benzamidoxim mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid entsteht 5-Methyl-3-[3-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $\begin{array}{l} HO \cdot C_6H_4 \cdot C:N \cdot O \\ \qquad\qquad\;\; N = C \cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 4511).

3-Oxy-benzamidoxim liefert beim Erhitzen mit der berechneten Menge Bernsteinsäureanhydrid die Säure $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot C:N\cdot O \\ \quad N\!=\!\!=\!C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{array}$ (Syst. No. 4601).

3-Oxy-benzamidoximacetat $C_9H_{10}O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-benzamidoxim (S. 141) mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid in der Kälte (CLEMM, *B.* **24**, 832). — Blättchen (aus Äther). F: 90°. Löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 5-Methyl-3-[3-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol.

3-Äthoxy-benzamidoximäthyläther $C_{11}H_{16}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-benzamidoxim (S. 141) mit Äthyljodid und Natriumäthylat (CLEMM, *B.* **24**, 831). — Nädelchen (aus Äther). F: 109°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

3-Benzoyloxy-benzamidoximbenzoat $C_{21}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-benzamidoxim (S. 141) in Kalilauge mit Benzoylchlorid (CLEMM, *B.* **24**, 829). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 152,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in 5-Phenyl-3-[3-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $\begin{array}{l}HO\cdot C_6H_4\cdot C:N\cdot O \\ \quad N\!=\!\!=\!C\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 4515) und Benzoesäure.

3-Oxy-benzhydrazid, 3-Oxy-benzoylhydrazin $C_7H_8O_2N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3-Oxy-benzoesäure-äthylester (S. 139) mit 1,5 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 234). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Mit salpetriger Säure oder Benzoldiazoniumsulfat entsteht 3-Oxy-benzazid (s. u.).

Benzal-3-oxy-benzhydrazid, Benzaldehyd-[3-oxy-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln der wäßr. Lösung von 3-Oxy-benzhydrazid mit Benzaldehyd (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 235). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 205°.

3-Oxy-benzazid, 3-Oxy-benzoylazimid $C_7H_5O_2N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln der wäßrigen, mit etwas Salpetersäure angesäuerten Lösung von 3-Oxy-benzhydrazid (s. o.) mit $NaNO_2$ (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 235). Aus 3-Oxy-benzhydrazid und Benzoldiazoniumsulfat (ST., R.). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von CO_2 und Stickstoff N.N'-Bis-[3-oxy-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1840).

Substitutionsprodukte der 3-Oxy-benzoesäure.

2-Chlor-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3Cl$ = $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf 3-Oxy-benzoesäure-äthylester (neben dem Äthylester der 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure); man verseift ihn mit 35%iger Kalilauge (MAZZARA, *G.* **29** I, 380; M., BERTOZZI, *G.* **30** II, 84). — Prismatische Blättchen (aus Benzol). F: 156—157° (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,40\times 10^{-3}$ (COPPADORO, *G.* **32** I, 546). Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrisalzen eine rotviolette Färbung (M.). — $AgC_7H_4O_3Cl$. Krystallinischer Niederschlag (M.).

2-Chlor-3-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_3Cl$ = $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (MAZZARA, *G.* **29** I, 382; M., BERTOZZI, *G.* **30** II, 84). — Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol) vom Schmelzpunkt 70—71°; schmilzt wasserfrei bei 62—65° (M.).

2-Chlor-3-methoxy-benzoesäure-methylester $C_9H_9O_3Cl$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure-methylester mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid und 1 Mol.-Gew. methylalkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 130° (MAZZARA, *G.* **29** I, 383). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

2-Chlor-3-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_3Cl$ = $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure. — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol) mit 1 H_2O; F: 58°; leicht löslich in Alkohol und Äther; ist sehr hygroskopisch; verliert sein Wasser beim

Erhitzen über den Schmelzpunkt; bildet wasserfrei ein dickes Öl (MAZZARA, G. **29** I, 379). — Liefert bei der Einw. von Sulfurylchlorid den Ester der 2.6-Dichlor-3-oxy-benzoesäure (M., BERTOZZI, G. **30** II, 87).

2-Chlor-3-acetoxy-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Acetylchlorid auf entwässerten 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure-äthylester (M., B., G. **30** II, 84). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 48—49°.

4-Chlor-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Durch Einleiten von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Chlor in die Suspension von 3-Oxy-benzoesäure in CS_2 oder CCl_4 bei Gegenwart von wasserfreiem $FeCl_3$; an Stelle von freiem Chlor kann auch SCl_2 genommen werden (MERCK, D. R. P. 74493; *Frdl.* **3**, 847 [1])). — Nadeln (aus Wasser).

6-Chlor-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure durch konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (PERATONER, CONDORELLI, G. **28** I, 214). Der Äthylester entsteht bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf 3-Oxy-benzoesäure-äthylester (neben dem Äthylester der 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure); man verseift ihn mit 35%iger Kalilauge (MAZZARA, G. **29** I, 378). — Krystalle (aus Wasser). F: 169—170° (P., CON.), 178° (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,40 \times 10^{-3}$ (COPPADORO, G. **32** I, 547). — Wird durch Destillation mit Ätzbaryt in p-Chlor-phenol übergeführt (P., CON.).

Methyläthersäure $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 382) durch $KMnO_4$ (PERATONER, CONDORELLI, G. **28** I, 213). Aus dem Methylester der 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure durch folgeweise Methylierung und Verseifung (MAZZARA, G. **29** I, 378). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 170—171° (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,37 \times 10^{-3}$ (COPPADORO, G. **32** I, 548). — Kondensiert sich mit Phenol zu 5-Methoxy-2-phenoxy-benzoesäure (Syst. No. 1105), mit Anilin zu 3-Methoxy-6-phenylamino-benzoesäure (Syst. No. 1911) (ULLMANN, KIPPER, B. **38**, 2121). Geht beim Erhitzen mit Dimethylamin oder Piperidin und Wasser in Gegenwart von wenig Kupfer in 2-Oxy-5-methoxy-benzoesäure über (U., K.).

Methylester $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 10 g 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure mit 16 g Methylalkohol und 1,5 g konz. Schwefelsäure (MAZZARA, G. **29** I, 378). — Tafelförmige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 100°.

2.6-Dichlor-3-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Sulfurylchlorid auf den Äthylester der 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure sowie auf den — nicht näher beschriebenen — Äthylester bezw. den Methylester der 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure und darauf folgende Verseifung des Reaktionsproduktes mittels 35%iger Kalilauge (MAZZARA, BERTOZZI, G. **30** II, 87). — Prismen (aus Wasser) mit 1 H_2O; F: 122—124° (M., B.). Verliert ½ Mol. Wasser bei 100°, die andere Hälfte bei Schmelztemperatur (M., B.). Die wäßr. Lösungen färben sich mit Ferrisalzen violett (M., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,26 \times 10^{-2}$ (COPPADORO, G. **32** I, 549). Wird durch Sättigen der gekühlten methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff nicht verestert (M., B.) und läßt sich auch nach dem Verfahren von E. FISCHER, SPEIER (B. **28**, 3253) nicht bezw. nur zu 1,53% esterifizieren (C.).

2.6-Dichlor-3-methoxy-benzoesäure-methylester $C_9H_8O_3Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. entwässerter 2.6-Dichlor-3-oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. KOH und 2 Mol.-Gew. Methyljodid in Gegenwart von Methylalkohol auf 150° (MAZZARA, BERTOZZI, G. **30** II, 91). — Krystalle. F: 57°.

2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzoesäure $C_7H_3O_3Cl_3 = HO \cdot C_6HCl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine 10%ige eisessigsaure Lösung von 3-Oxy-benzoesäure (ZINCKE, A. **261**, 239). Aus der bei tagelanger Chlorierung von 3-Oxy-benzoesäure in Eisessig entstehenden Säure $C_7H_2O_3Cl_6$ [2.4.4.5.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) oder 2.3.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-on-(5)-carbonsäure-(1)] (Syst. No. 1285) mit Zinnchlorür in alkoh. oder essigsaurer Lösung (Z.). — Blätter oder Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Salzsäure). F: 104—105°; wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 143—144°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol. — Beim Glühen mit Kalk entsteht 2.4.6-Trichlor-phenol. — $AgC_7H_2O_3Cl_3$. Krystallinischer Niederschlag.

---

[1]) Vgl. dagegen die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] veröffentlichte Untersuchung von BEYER, R. **40**, 625.

Methylester $C_8H_5O_3Cl_3 = HO\cdot C_6HCl_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzoesäure (ZINCKE, *A.* **261**, 240). — Nadeln oder Prismen (aus Benzin). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Acetat des Methylesters $C_{10}H_7O_4Cl_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HCl_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des 2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzoesäure-methylesters mit Acetylchlorid (ZINCKE, *A.* **261**, 241). — Tafeln. F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzin.

Nitril, 2.4.6-Trichlor-3-cyan-phenol $C_7H_2ONCl_3 = HO\cdot C_6HCl_3\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 61) mit Essigsäureanhydrid und Verseifung des entstandenen Acetats (s. u.) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (KRAUSE, *B.* **32**, 123). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich.

Acetat des Nitrils $C_9H_4O_2NCl_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6HCl_3\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 82—83°; leicht löslich (K., *B.* **32**, 123).

2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzoesäure $C_7H_2O_3Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3- bis 4-stdg. Kochen von 1 Tl. der bei tagelanger Chlorierung von 3-Oxy-benzoesäure in Eisessig entstehenden Säure $C_7H_2O_3Cl_6$ [2.4.4.5.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) oder 2.3.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-on-(5)-carbonsäure-(1)] (Syst. No. 1285) mit 5 Tln. absol. Alkohol (ZINCKE, *A.* **261**, 242). Durch Behandlung des Amids (s. u.) mit $NaNO_2$ und H_2SO_4 (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4127). Durch Oxydation des 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzaldehyds mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (B., K.). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 170° bis 172° (Z.). Destillierbar; leicht löslich in Alkohol und Äther (Z.). — Beim Glühen mit Kalk entsteht 2.3.4.6-Tetrachlor-phenol (Z.). Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht α-Oktachlorcyclohexenon (Bd. VII, S. 52) (Z.).

Acetat $C_9H_4O_4Cl_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzoesäure mit Acetylchlorid auf 100° (ZINCKE, *A.* **261**, 244). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Benzin.

Methylester $C_8H_4O_3Cl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln des Silbersalzes der 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzoesäure mit Methyljodid (ZINCKE, *A.* **261**, 244). — Nadeln (aus Petroläther). F: 37—38°.

Acetat des Methylesters $C_{10}H_6O_4Cl_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2.4.5.6-Tetrachlor-3-acetoxy-benzoesäure durch Methyljodid (ZINCKE, *A.* **261**, 245). — Nadeln. F: 68—69°.

Amid $C_7H_3O_2NCl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifen des Nitrils mit 10%iger Salzsäure bei 200° (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4126). — Nadeln (aus Eisessig). F: 260—261°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Eisessig.

Nitril, 2.4.5.6-Tetrachlor-3-cyan-phenol $C_7HONCl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CN$. *B.* Aus seinem Acetat (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (B., K., *B.* **34**, 4126). — Gelblichweiße Blättchen. F: 219—220°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, sehr schwer in Ligroin.

Acetat des Nitrils $C_9H_3O_2NCl_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot CN$. *B.* Aus 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 62) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (B., K., *B.* **34**, 4126). — Rötlich schimmernde Nadeln (aus Eisessig). F: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

4-Brom-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$[1]. *B.* Durch Einw. von Brom auf in CS_2, Eisessig, $CHCl_3$ oder CCl_4 suspendierte 3-Oxy-benzoesäure bei Gegenwart von wasserfreiem $FeBr_2$ (MERCK, D. R. P. 71260; *Frdl.* **3**, 848). Man fügt zu einer Lösung von 25 g 3-Oxy-benzoesäure in 80 g Eisessig in der Kälte eine Lösung von 35 g Brom (1 Mol.-Gew.) in Essigsäure (COPPADORO, *G.* **32** II, 335). — Nadelförmige Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 221° (C.). — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck Protocatechusäure (M.).

Methylester $C_8H_7O_3Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen der absolut-methylalkoholischen Lösung der 4-Brom-3-oxy-benzoesäure mit Chlorwasserstoff (COPPADORO, *G.* **32** II, 335). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 126°.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] beweisen v. HEMMELMAYR (*M.* **34**, 373) und BEYER (*R.* **40**, 628), daß die Säure von COPPADORO mit der von MERCK identisch ist und die oben angegebene Konstitution besitzt.

Äthylester $C_9H_9O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsprechend der des Methylesters (C., *G.* **32** II, 336). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 94°.

6-Chlor-4 oder 5-brom-3-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3ClBr = HO \cdot C_6H_2ClBr \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. COPPADORO, *G.* **32** I, 551. — *B.* Durch Einw. von Brom in Eisessiglösung auf 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure (MARTINI, *G.* **31** II, 365). Der Äthylester entsteht durch Behandlung des in Eisessig gelösten 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure-äthylesters (s. den Artikel 6-Chlor-3-oxy-benzoesäure, S. 143) mit in Eisessig gelöstem Brom; man verseift ihn mit 40%iger Kalilauge (M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol) mit 1 Mol. Krystallwasser; F: 194 bis 195° (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,00 \times 10^{-3}$ (C.). — Wird leicht nach dem Verfahren von V. MEYER (*B.* **27**, 510) bezw. dem von E. FISCHER, SPEIER (*B.* **28**, 3253) bis zu 72,6% der Theorie esterifiziert (C.).

Äthylester $C_9H_8O_3ClBr = HO \cdot C_6H_2ClBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (COPPADORO, *G.* **32** I, 552). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Weiße Nadeln (aus Petroläther und verd. Alkohol). F: 101—102° (MARTINI, *G.* **31** II, 364).

2-Chlor-6-brom-3-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3ClBr = HO \cdot C_6H_2ClBr \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. COPPADORO, *G.* **32** I, 550. — *B.* Durch Bromierung der 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure in Eisessig (MARTINI, *G.* **31** II, 368). Der Äthylester entsteht durch Bromieren des 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure-äthylesters in Eisessig; man verseift ihn mittels 35%iger Kalilauge (M.). — Kryställchen (aus verd. Alkohol) mit $1 H_2O$; F: 116—118° (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,34 \times 10^{-3}$ (C.). — Wird nach dem Verfahren von E. FISCHER, SPEIER (*B.* **28**, 3253) nicht esterifiziert (C.).

Äthylester $C_9H_8O_3ClBr = HO \cdot C_6H_2ClBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Bromierung des 2-Chlor-3-oxy-benzoesäure-äthylesters (MARTINI, *G.* **31** II, 367). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig.

4.6-Dibrom-3-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Bromierung von 3-Oxy-benzoesäure in Eisessig, neben 4-Brom- sowie 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzoesäure (COPPADORO, *G.* **32** II, 337; vgl. ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1483). — Nadeln (aus Wasser). F: 194—195° (C.), 201—202° (R.). Leicht esterifizierbar (C.).

Methylester $C_8H_6O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 4.6-Dibrom-3-oxy-benzoesäure (COPPADORO, *G.* **32** II, 338). F: 144—145°.

2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzoesäure $C_7H_3O_3Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäure und Bromwasser (3 Mol.-Gew. Brom) (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 276) oder aus 3-Oxy-benzoesäure und Brom in Eisessig (HERZIG, *M.* **19**, 92; ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1484). — Nadeln (aus Wasser) mit ½ Mol. H_2O (KRAUSE, *B.* **32**, 123); wird bei 100° wasserfrei (W.). F: 146° bis 147° (W.), 145—147° (H.), 145—146° (COPPADORO, *G.* **32** II, 338). Löslich in Alkohol und Äther (W.). Die wasserfreie Säure ist fast unlöslich in Benzol, leichter löslich in $CHCl_3$ und Xylol, leicht in Eisessig (K.). — Liefert bei 18-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure 3-Oxy-benzoesäure (H.). Mit HNO_3 entsteht 2-Brom-4.6-dinitro-3-oxy-benzoesäure (R.).

Methylester $C_8H_5O_3Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Blättchen und Nadeln (aus Ligroin). F: 119—121°; leicht löslich (KRAUSE, *B.* **32**, 123).

Amid $C_7H_4O_2NBr_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. KOBr auf 1 Mol.-Gew. 3-Oxy-benzamid (VAN DAM, *R.* **18**, 416). — F: 221°.

Nitril, 2.4.6-Tribrom-3-cyan-phenol $C_7H_2ONBr_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot CN$. Gelbe Nädelchen (aus Ligroin). F: 168°. Leicht löslich, außer in Ligroin (KRAUSE, *B.* **32**, 122).

Acetat des Nitrils $C_9H_4O_2NBr_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HBr_3 \cdot CN$. Gelblichweiße Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 156—158°; leicht löslich, außer in Ligroin (KRAUSE, *B.* **32**, 122).

4-Jod-3-oxy-benzoesäure [1]) $C_7H_5O_3I = HO \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 3-Oxy-benzoesäure mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* **174**, 105). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] veröffentlichten Untersuchungen von BEYER, *B.* **41**, 701 und von BRENANS, PROST, *C. r.* **178**, 1286.

6-Jod-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3I = HO\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-6-amino-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LIMPRICHT, *A.* **263**, 234). — Nadeln (aus Wasser). F: 196°. Sublimiert von 160° an.

2-Nitro-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-Nitro- und 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure[1]) bei $^1/_4$-stdg. Sieden einer Lösung von 10 g 3-Oxy-benzoesäure in möglichst wenig kochendem Wasser mit 100 ccm Salpetersäure (D: 1,045); beim Erkalten krystallisiert 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure aus, das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser übergossen und die von etwas 4-Nitrosäure abfiltrierte Lösung mit $BaCO_3$ gekocht; aus der durch Eindampfen ziemlich stark konz. Lösung wird durch Alkohol das Bariumsalz der 4-Nitrosäure gefällt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst; beim Stehen scheidet sich dann zunächst das Bariumsalz der 6-Nitrosäure aus, während das der 2-Nitrosäure gelöst bleibt (GRIESS, *B.* **20**, 405). Beim Kochen von 2-Nitro-3-amino-benzoesäure mit Kalilauge (G., *B.* **11**, 1734). — Tafeln und Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser); F: 178° (G., *B.* **11**, 1734; **20**, 407). Schmeckt intensiv süß (G., *B.* **11**, 1734; **20**, 407). Leicht löslich in Alkohol, Äther, in Wasser etwas schwerer löslich als 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure (G., *B.* **11**, 1734). — $BaC_7H_3O_5N + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (G., *B.* **11**, 1734).

2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 62) durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit Silberoxyd (RIECHE, *B.* **22**, 2352). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 251°. Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und Aceton, schwerer in Äther und noch schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. — Mit Ammoniak entsteht bei 180° 2-Nitro-3-amino-benzoesäure. — $AgC_8H_6O_5N$. Krystalle. Löslich in Wasser.

2-Nitro-3-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-3-oxy-benzoesäure mit Alkohol und Schwefelsäure (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 467). — Säulen (aus Alkohol). F: 124°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Äthylester der Äthyläthersäure $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-3-oxy-benzoesäure-äthylesters mit Äthylbromid (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 468). — Säulen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 53—54°. — Wäßr. Ammoniak erzeugt bei 150° 2-Nitro-3-oxy-benzoesäure.

4-Nitro-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 2-Nitro- und 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure[1]) beim Nitrieren von 3-Oxy-benzoesäure (s. o. bei 2-Nitro-3-oxy-benzoesäure) (GRIESS, *B.* **20**, 406; vgl. GERLAND, *A.* **91**, 192). Durch Kochen von 4-Nitro-3-amino-benzoesäure mit Kalilauge (GR., *B.* **5**, 856). Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus $HNO_3 + As_2O_3$) auf m-Diazoaminobenzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2236) in kochendem Wasser (GR., *A.* **117**, 31; *B.* **20**, 406). — Messinggelbe Blättchen (aus Wasser). F: 230° (GR., *B.* **5**, 857; **20**, 406). Sehr wenig löslich in Wasser (GR., *B.* **5**, 857; **20**, 406). — $BaC_7H_3O_5N + H_2O$. Gelbrote, in Wasser fast unlösliche Blättchen oder rote Nadeln (GR., *B.* **5**, 857; **20**, 406).

4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_7O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (F: 104—105°; Bd. VIII, S. 63) mit $KMnO_4$ oder Silberoxyd (RIECHE, *B.* **22**, 2355). — Nadeln. F: 233°.

Ein wahrscheinlich unreines Präparat von 4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure (F: 208°) erhielt RIECHE (*B.* **22**, 2363) durch Oxydation eines wahrscheinlich unreinen 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyds (F: 62°; Bd. VIII, S. 63, Z. 21 v. o.).

4-Nitro-3-äthoxy-benzoesäure $C_9H_9O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von 4-Nitro-3-äthoxy-benzoesäure-äthylester mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalis (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 464). Beim Kochen von 4-Nitro-3-äthoxy-benzamid mit Barytwasser (TH.). — Schwach gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 216,5°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther.

4-Nitro-3-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der freien Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 44; D. R. P. 97335; *C.* **1898** II, 526). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°.

4-Nitro-3-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der freien Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 462). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

---

[1]) Vgl. hierzu die Fußnote auf S. 147.

4-Nitro-3-äthoxy-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure-äthylesters mit Äthylbromid (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 463). — Nadeln. F: 60—61°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Wasser.

4-Nitro-3-äthoxy-benzamid $C_9H_{10}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen des entsprechenden Äthylesters (s. vorhergehenden Artikel) mit alkoh. Ammoniak auf 180° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 463). — Goldgelbe Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 202°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol.

5-Nitro-3-oxy-benzazid $C_7H_4O_4N_4 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 5 g 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid in Essigsäure mit 10 g $NaNO_2$ in Wasser (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] **76**, 260). — Rötlichgelber flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol. Verpufft beim Erhitzen.

6-Nitro-3-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$[1]. *B.* Neben 2-Nitro- und 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure beim Nitrieren von 3-Oxy-benzoesäure (s. S. 146 bei 2-Nitro-3-oxy-benzoesäure) (GRIESS, *B.* **20**, 407). Beim Kochen von 6-Nitro-3-amino-benzoesäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* **11**, 1733). — Honiggelbe Nadeln oder dicke Prismen (aus Wasser) mit 1 Mol. H_2O; F: 169° (G., *B.* **11**, 1733), 167° (G., *B.* **20**, 407). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (G., *B.* **11**, 1733; **20**, 407). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid schwach rotbraun gefärbt (G., *B.* **11**, 1733). Schmeckt sauer (G., *B.* **11**, 1733) und zusammenziehend (G., *B.* **20**, 407). — $BaC_7H_3O_5N + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (G., *B.* **11**, 1733; **20**, 407).

6-Nitro-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (F: 82—83°, Bd. VIII, S. 63) mit $KMnO_4$ oder Silberoxyd (RIECHE, *B.* **22**, 2354). — F: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroin.

x-Nitro-3-oxy-benzonitril, x-Nitro-3-cyan-phenol $C_7H_4O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Auflösen von 3-Oxy-benzonitril in rauchender Salpetersäure (SMITH, *J. pr.* [2] **16**, 227). — Krystalle. F: 182—183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, löslich in Alkohol und Äther. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv dunkelrot. Verbindet sich mit Basen zu leicht löslichen Salzen.

x-Jod-4 (?)-nitro-3-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_5NI = HO \cdot C_6H_2I(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln einer alkoh. Lösung von 4(?)-Nitro-3-oxy-benzoesäure mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* **174**, 109; vgl. GRIESS, *B.* **20**, 406). — Citronengelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $Ba(C_7H_3O_5NI)_2 + 3H_2O$. Dunkelmorgenrote mikroskopische Nadeln.

2.6-Dinitro-3-oxy-benzonitril, 2.4-Dinitro-3-cyan-phenol $C_7H_3O_5N_3 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Neben 6-Nitro-2-hydroxylamino-3-oxy-benzonitril (Metapurpursäure, Syst. No. 1939) aus 2.4-Dinitro-phenol und Cyankalium in Alkohol (BORSCHE, BÖCKER, *B.* **37**, 1847). Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der Metapurpursäure durch Natriumnitrit und Essigsäure (BOR., *B.* **33**, 2723), durch verd. Salpetersäure (D: 1,25) (BOR., *B.* **33**, 2722) oder durch Kaliumhypochromitlösung (BOR., GAHRTZ, *B.* **39**, 3361). — Gelbliche Nadelbüschel (aus verd. Salpetersäure). F: 134° (BOR., G.). Löslich in heißem Wasser mit intensiv gelber, in Ätzalkalien mit dunkelroter Farbe (BOR.). — Gibt bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium Metapurpursäure (BOR., G.). — $KC_7H_2O_5N_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen (BOR.).

Acetat $C_9H_5O_6N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-3-oxy-benzonitril, Acetanhydrid und Natriumacetat (BORSCHE, GAHRTZ, *B.* **39**, 3362). — Gelbliche Täfelchen (aus Chloroform). F: 122—123°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Brom-2.6-dinitro-3-oxy-benzamid $C_7H_4O_6N_3Br = HO \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen von 4-Brom-2.6-dinitro-3-oxy-benzonitril (s. u.) mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (B., G., *B.* **39**, 3364). — Gelblichweiße Blättchen (aus heißem Wasser). F: 231°. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

4-Brom-2.6-dinitro-3-oxy-benzonitril, 6-Brom-2.4-dinitro-3-cyan-phenol $C_7H_2O_5N_3Br = HO \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Man läßt KCN in wäßr. Lösung auf 6-Brom-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weist BEYER (*B.* **40**, 624) nach, daß die bei der Nitrierung von 3-Oxy-benzoesäure neben 2-Nitro- und 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure entstehende Nitrosäure, welche GRIESS als 5-Nitro-3-oxy-benzoesäure auffaßt, mit der 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure identisch ist (vgl. auch BRENANS, PROST, *C. r.* **178**, 1285).

2.4-dinitro-phenol einwirken und oxydiert das entstandene 4-Brom-6-nitro-2-hydroxylamino-3-oxy-benzonitril mit Hypobromit oder mit verd. Salpetersäure (D: 1,25) (B., G., *B.* **39**, 3363). Entsteht zuweilen bei der Oxydation des Kaliumsalzes des 6-Nitro-2-hydroxylamino-3-oxy-benzonitrils durch Kaliumhypobromitlösung (B., G.). — Gelbe Nadeln (aus heißer verd. Salpetersäure). F: 152°. — Kaliumsalz. Gelbgrüne Blättchen.

2-Brom-4.6-dinitro-3-oxy-benzoesäure $C_7H_3O_7N_2Br = HO \cdot C_6HBr(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzoesäure und HNO_3 (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1484). — Krystalle (aus Wasser). F: 217—218° (Zers.). — Das Calciumsalz ist explosiv.

2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure[1] $C_7H_3O_9N_3 = HO \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 3-Amino-benzoesäure in rauchende Salpetersäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 11). Beim Erwärmen von m-Diazoaminobenzoesäure $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2236) mit gewöhnlicher konz. Salpetersäure (GRIESS, *A.* **117**, 28). Entsteht neben 1.3.5.7-Tetranitro-anthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 465) bei $^1/_2$-stdg. Kochen von roher Anthraflavinsäure mit einem Überschuß von Salpetersäure (D: 1,4); auf Zusatz von Wasser wird fast alle 1.3.5.7-Tetranitro-anthraflavinsäure ausgefällt, während 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure in Lösung bleibt (SCHARDINGER, *B.* **8**, 1487). SCHARDINGER benutzte zu seinen Versuchen das bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf 3-Oxy-benzoesäure entstehende Rohprodukt (Anthraflavon), das zum größten Teil aus Anthraflavinsäure besteht (vgl. SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 1178). — Glasglänzende Krystalle (aus konz. Salpetersäure). Tafeln und Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser); kann bei 100° entwässert werden (SCHA.). Schmilzt bei ca. 105° (im Krystallwasser?) und sublimiert gleichzeitig, schwärzt sich bei 200° und gerät in lebhaftes Kochen (SCHA.). Verpufft bei raschem Erhitzen unter Feuererscheinung (SCHA.). Leicht löslich in Wasser (GR.; B., GEI.; SCHA.), Alkohol und Äther (GR.; SCHA.). Schmeckt intensiv bitter (GR.). — $NH_4C_7H_2O_9N_3$. Gelbe Säulen (GR.). — $CuC_7HO_9N_3 + 5H_2O$. Grüne Nadeln. Explodiert bei raschem Erhitzen (SCHA.). — $Ag_2C_7HO_9N_3$. Gelbe Krystalle (GR.). — $BaC_7HO_9N_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser; explodiert bei 299° (korr.) (SCHA.). — $BaC_7HO_9N_3 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; sehr explosiv (GR.).

2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzonitril, 2.4.6-Trinitro-3-cyan-phenol, Cyanpikrinsäure $C_7H_2O_7N_4 = HO \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CN$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-3-oxy-benzonitril durch Salpetersäure (D: 1,53) und konz. Schwefelsäure bei höchstens 80° (BORSCHE, GAHRTZ, *B.* **39**, 3365). — Gelblichweiße Nädelchen oder Blättchen [aus verd. Salpetersäure (D: 1,1)]. F: 131—132°. — Gibt mit KCN-Lösung bei Zimmertemperatur die Kaliumverbindung der Isopurpursäure (2.6-Dinitro-4-hydroxylamino-5-oxy-1.3-dicyan-benzol) (Syst. No. 1939). Die Lösung in alkoh. Ammoniak färbt sich beim Einleiten von H_2S dunkelrot, oxydiert sich aber an der Luft schnell wieder unter Abscheidung schmieriger Substanzen.

3-Sulfhydryl-benzoesäure und Derivate.

3-Sulfhydryl-benzoesäure, 3-Mercapto-benzoesäure $C_7H_6O_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Dichlorid der Benzoesäure-sulfonsäure-(3) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, UPMANN, *Z.* **1870**, 291; H., FRERICHS, *B.* **7**, 793). — Farblose Blättchen. F: 146—147° (H., F.). Die trockne Säure ist unzersetzt flüchtig (H., F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol (H., F.). — Geht im feuchten Zustande an der Luft sehr leicht in Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(3.3') (s. u.) über (H., F.). — Salze: H., F. — $HO \cdot CuC_7H_5O_2S$. Grüner Niederschlag. — $AgC_7H_5O_2S$. Citronengelber krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_7H_5O_2S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Fast weißer, krystallinischer Niederschlag. — $Hg(C_7H_5O_2S)_2$. Haarfeine Nadeln. — $PbC_7H_4O_2S + 3H_2O$. Citronengelber krystallinischer Niederschlag.

Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_{10}O_4S_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von feuchter 3-Sulfhydryl-benzoesäure (s. o.) an der Luft (HÜBNER, FRERICHS, *B.* **7**, 794) oder schneller durch Versetzen ihrer wäßr. Lösung mit Brom (HÜBNER, UPMANN, *Z.* **1870**, 295; H., F.). Durch Reduktion von Benzoesäure-sulfinsäure-(3) mit Zinkstaub und Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1151). In kleiner Menge beim Schmelzen des Natriumsalzes der Benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit Natriumformiat (ADOR, *B.* **4**, 622; V. MEYER, *B.* **6**, 1150). Beim Zerlegen des Golddoppelsalzes der m-Diazobenzoesäure mit H_2S (GRIESS, *J. pr.* [2] **1**, 102). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 242° (GR.), 242° bis 244° (H., F.). Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (GR.; H., F.). —

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* **46**, 590.

$(NH_4)_2C_{14}H_8O_4S_2 + 2H_2O$. Löslich in Wasser und Alkohol (H., U.). — $CuC_{14}H_8O_4S_2 + Cu(OH)_2 + 5H_2O$. Hellblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (H., F.). — $CaC_{14}H_8O_4S_2 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag (H., U.). — $BaC_{14}H_8O_4S_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (H., F.). — $PbC_{14}H_8O_4S_2 + H_2O$. Unlöslicher Niederschlag (H., F.).

4-Brom-3-sulfhydryl-benzoesäure, 4-Brom-3-mercapto-benzoesäure $C_7H_5O_2BrS = HS\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Körpern, wenn man 4-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit PCl_5 behandelt und das entstandene Gemenge von Chloriden mit Zinkstaub in Alkohol reduziert (BÖTTINGER, *B.* **9**, 1787; vgl. *B.* **9**, 802; *A.* **191**, 27). — F: 229° bis 230°; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in siedendem Eisessig (B., *B.* **9**, 1787). — $Ba(C_7H_4O_2BrS)_2$ (bei 150° getrocknet). Leicht löslich (B., *B.* **9**, 1787).

5-Brom-3-sulfhydryl-benzoesäure, 5-Brom-3-mercapto-benzoesäure $C_7H_5O_2BrS = HS\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Dichlorids der 5-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, FRERICHS, *B.* **7**, 795; vgl. H., UPMANN, *Z.* **1870**, 295). — Blätter. F: 192—194°; unzersetzt flüchtig; ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser (H., F.). — $PbC_7H_3O_2BrS + 3H_2O$. Citronengelber krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser (H., F.).

5.5'-Dibrom-diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_8O_4Br_2S_2 = HO_2C\cdot C_6H_3Br\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des Dichlorids der 5-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3) mit Zinn und Salzsäure stellte ROETERS VAN LENNEP (*Z.* **1871**, 69; vgl. HÜBNER, UPMANN, *Z.* **1870**, 295) eine Säure dar, deren hoher Schmelzpunkt es wahrscheinlich macht, daß sie 5.5'-Dibrom-diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(3.3') war. — Krystalle. F: 242—243°; kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (R. v. L.). — $BaC_{14}H_6O_4Br_2S_2$. Weißer Niederschlag (R. v. L.). — $ZnC_{14}H_6O_4Br_2S_2$. Niederschlag (R. v. L.). — $PbC_{14}H_6O_4Br_2S_2$. In Wasser unlöslicher Niederschlag (R. v. L.).

3. ***4-Oxy-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-benzoesäure, p-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Vorkommen. 4-Oxy-benzoesäure findet sich teils frei, teils in Form ihrer Verbindung mit Protocatechusäure $C_7H_6O_3 + C_7H_6O_4$ (Syst. No. 1105) in den unreifen Schoten von Catalpa bignonioides Walt. (PIUTTI, COMANDUCCI, *Bl.* [3] **27**, 615; *G.* **32** II, 1). Die Verbindung mit Protocatechusäure findet sich in Blättern und Blütenköpfen von Grindelia robusta Nutt. (POWER, TUTIN, *C.* **1906** II, 1623). — 4-Oxy-benzoesäure wurde einmal im Pferdeharn gefunden (JAFFÉ, *A. Pth.* **1908** Spl., 302 Anm. 2). Bildung im Tierkörper s. auch unter Bildung.

Bildung. Beim Erhitzen von CCl_4 mit Phenol und wäßr.-alkoh. Natron- oder Kalilauge auf 100° entstehen Salicylsäure und 4-Oxy-benzoesäure; hierbei wird mehr 4-Oxy-benzoesäure als Salicylsäure gebildet (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 1285; HASSE, *B.* **10**, 2186). Beim Erhitzen von Kaliumphenolat im Kohlensäurestrom von 180° auf 210° entsteht das Dikaliumsalz der 4-Oxy-benzoesäure, während die äquimolekulare Menge Phenol abdestilliert (KOLBE, *J. pr.* [2] **10**, 100; HARTMANN, *J. pr.* [2] **16**, 39; OST, *J. pr.* [2] **20**, 208). Leitet man jedoch in trocknes auf 180° erhitztes Kaliumphenolat CO_2 unter Druck ein, solange noch Absorption erfolgt, so tritt das gesamte Phenol in Reaktion unter Bildung des Monokaliumsalzes der 4-Oxy-benzoesäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 48356; *Frdl.* **2**, 132). 4-Oxy-benzoesäure bildet sich auch beim Behandeln von siedendem Phenol mit Kalium und CO_2 (Ko., *J. pr.* [2] **10**, 101). Durch 12-stdg. Erhitzen von Phenol und $KHCO_3$ in Glycerin auf 180° im CO_2-Strom, neben Salicylsäure (BRUNNER, *A.* **351**, 319). Durch Verschmelzen von p-Kresol mit Ätzkali (BARTH, *A.* **154**, 359), mit besserer Ausbeute und schon bei tieferer Temperatur (200—220°) bei Zusatz von PbO_2 (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 797). An Stelle von PbO_2 können auch dienen: CuO, Fe_2O_3, MnO_2; an Stelle von KOH auch NaOH (FRIEDLÄNDER, LÖW-BEER, D. R. P. 170230; *C.* **1906** II, 471). 4-Oxy-benzoesäure resp. ihr Schwefelsäureester findet sich in relativ kleiner Menge im Harn von Hunden nach Verfütterung von p-Kresol (BAUMANN, *H.* **3**, 251; PREUSSE, *H.* **5**, 58). Entsteht ferner beim Schmelzen von p-Kresoxyessigsäure (Bd. VI, S. 398) mit Natron (LEDERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* **4**, 151). Durch Erwärmen von p-Kresylschwefelsäure (Bd. VI, S. 401) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung und Verseifung des Produktes mit Salzsäure (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **19**, 705). Benzaldehyd gibt beim Behandeln mit P_2O_5 unter Kühlung ein Harz, aus dem durch Schmelzen mit Ätzkali Benzoesäure und 4-Oxy-benzoesäure erhalten werden (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* **139**, 88). 4-Oxy-benzoesäure entsteht neben anderen Produkten aus Benzoesäure durch Schmelzen mit Kali (BARTH, *A.* **164**, 138; BA., SCHREDER, *M.* **3**, 799), oder durch Oxydation des Ammoniumsalzes mit 1,5 Mol. H_2O_2 (DAKIN, HERTER, *C.* **1907** II, 2046). Scheint auch zu entstehen beim Schmelzen von 4-Jod-benzoesäure mit Kali (KÖRNER, *J.* **1867**, 665; *Z.* **1868**, 327).

Neutrales Kaliumsalicylat zerfällt bei 220° in CO_2, Phenol und das basische Kaliumsalz der 4-Oxy-benzoesäure (KOLBE, *J. pr.* [2] 11, 24); erhitzt man jedoch Mono- oder Dikaliumsalicylat unter Druck auf 180° oder höher, so tritt völlige Isomerisierung zu den Salzen der 4-Oxy-benzoesäure ein (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 48356; *Frdl.* **2**, 132). Neutrales Rubidium-salicylat geht bei 250° in Phenol und basisches Rubidium-4-oxy-benzoat über; neutrales Thallosalicylat gibt oberhalb 300° neben anderen Produkten basisches Thallo-4-oxy-benzoat (V. D. VELDEN, *J. pr.* [2] **15**, 154, 157). 4-Oxy-benzoesäure bildet sich ferner aus Anissäure durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (LADENBURG, FITZ, *A.* **141**, 249; vgl. SAIZEW, *A.* **127**, 129) oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—130° (GRAEBE, *A.* **139**, 148) oder durch Schmelzen mit Kali (BARTH, *Z.* **1866**, 650; *J. pr.* [1] **100**, 374). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chinasäure (Syst. No. 1159) mit konz. Salzsäure auf 140—150° (HESSE, *A.* **200**, 238). Entsteht auch beim Schmelzen von p-Toluolsulfonsäure mit Kali (WOLKOWA, Ж. **2**, 163; *Z.* **1870**, 322; vgl. BARTH, *A.* **152**, 91); hierbei entsteht zunächst p-Kresol (BARTH, *A.* **154**, 357). Entsteht in kleiner Menge (2—3 % der Theorie) neben viel Benzoesäure (78 %) durch Verschmelzen von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit Ätzkali und PbO_2 (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 800, 2508). Dagegen entstehen beim Erhitzen von p-Toluolsulfamid mit PbO_2, KOH und Wasser auf 210—220° Benzoesäure in kleinerer und 4-Oxy-benzoesäure in größerer Menge, ebenso beim Erhitzen von p-benzaldehydsulfonsaurem Natrium (Syst. No. 1572) mit KOH und etwas Wasser auf 220—240° (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 2508, 2511). 4-Oxy-benzoesäure bildet sich ferner, neben Salicylsäure und anderen Produkten, beim Schmelzen von (nicht einheitlicher) Chlortoluolsulfonsäure, erhalten durch Sulfurierung eines Gemisches von o- und p-Chlor-toluol, mit Kali (VOGT, HENNINGER, *A.* **165**, 366). Neben Salicylsäure beim Schmelzen eines Gemisches von 2- und 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(1^1) $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ mit Kali (VOGT, HEN.). Entsteht weiterhin beim Schmelzen der Benzoesäure-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1585) mit Kali (REMSEN, *Z.* **1871**, 200; *J.* **1871**, 687: *A.* **178**, 281). Beim Behandeln von 4-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905), gelöst in 120 bis 150 Tln. siedendem Wasser, mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und Salpetersäure) (G. FISCHER, *A.* **127**, 145). Entsteht neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen des neutralen oder basischen Kaliumsalzes der 4-Oxy-isophthalsäure im Wasserstoffstrom auf 280—300° (OST, *J. pr.* [2] **15**, 306). Entsteht neben Anol beim Erhitzen von Anisöl (Hauptbestandteil: Anethol) mit Kali auf 200—230° (LADENBURG, *A. Spl.* **8**, 88). Ferner beim Schmelzen von Phloretinsäure mit Kali (BARTH, *A.* **152**, 96) oder Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1259). Nach Verabreichung von Phloretinsäure (als Natriumsalz) tritt im Kaninchen- und Hundeharn 4-Oxy-benzoesäure als solche auf (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *H.* **7**, 174); im Menschenharn dagegen erscheint sie an Glycin gebunden als 4-Oxy-hippursäure (S. 164) (SCHOTTEN, *H.* **7**, 26). 4-Oxy-benzoesäure bildet sich ferner beim Schmelzen von p-Cumarsäure mit Kali (HLASIWETZ, MALIN, *A.* **136**, 35) oder Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1259). Beim Schmelzen von Tyrosin mit Kali (BARTH, *A.* **136**, 111; BAUMANN, *H.* **4**, 320). Beim Schmelzen von 4.4'-Dioxy-diphenylmethan mit Kali bei 300° (STAEDEL, BECK, *B.* **10**, 1840; *A.* **194**, 332). Beim Schmelzen von 4-Oxy-benzophenon mit Kali bei möglichst niedriger Temperatur (DOEBNER, STACKMANN, *B.* **10**, 1971; *A.* **210**, 253). Aus 2.4'-Dioxy-benzophenon durch Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 150° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 319) oder durch Schmelzen mit KOH oder NaOH (MICHAEL, *Am.* **5**, 87). Aus 3.3'-Dioxy-benzophenon durch Kalischmelze (STAEDEL, SAUER, *B.* **13**, 836; *A.* **218**, 359). Aus 4.4'-Dioxy-benzophenon durch Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 150° (GRAEBE, EI.). Durch Kochen von 4.4'-Diacetoxy-stilben mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (ELBS, HOERMANN, *J. pr.* [2] **39**, 499). 4-Oxy-benzoesäure entsteht neben 3-Oxy-benzoesäure und anderen Produkten beim Schmelzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1573) mit Kali + Natron bei 170—265° (OFFERMANN, *A.* **280**, 17). Neben anderen Produkten beim Eindampfen von Phloretin (Bd. VIII, S. 498) mit konz. Kalilauge (SCHIFF, *G.* **4**, 188; *A.* **172**, 357). Neben anderen Produkten bei der Kalischmelze des Kämpferols (Syst. No. 2568) (PERKIN, WILLIAMSON, *Soc.* **81**, 587). Durch Kalischmelze von [α-Truxillsäure]-disulfonsäure a oder von [β-Truxinsäure]-disulfonsäure (Syst. No. 1586) (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* **22**, 783). Zahlreiche Harze liefern bei der Kalischmelze 4-Oxy-benzoesäure, so z. B.: Drachenblut (Syst. No. 4741) (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **134**, 283), Socotraaloe-Harz (Syst. No. 4742) (HLASIWETZ, *A.* **134**, 287), Xanthorrhoea-Harz (gelbes Acaroid; Syst. No. 4743) (HL., BARTH, *A.* **139**, 78), Benzoe (Syst. No. 4745) (HL., BARTH, *A.* **134**, 270). Schließlich wurde 4-Oxy-benzoesäure bei der Kalischmelze folgender Verbindungen erhalten: Vitexin und Homovitexin (Syst. No. 4865) (PERKIN, *Soc.* **73**, 1023, 1029), Scutellarin (Syst. No. 4865) (MOLISCH, GOLDSCHMIEDT, *M.* **22**, 694) und Carthamin (Syst. No. 4865) (MALIN, *A.* **136**, 117).

Physikalische Eigenschaften. Farblose, wasserfreie Prismen (aus einer siedenden Mischung von Xylol und absol. Alkohol) (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 130); Tafeln (aus Wasser oder Äther) mit $1 H_2O$ (SAIZEW, *A.* **127**, 129; BARTH, *A.* **152**, 96); dieses entweicht bei 100° (SAI.; BA., *A.* **152**, 96) oder im Exsiccator über Schwefelsäure (KOLBE, *J. pr.* [2]

10, 98). Das Hydrat krystallisiert besonders gut aus verd. Alkohol (HARTMANN, *J. pr.* [2] **16**, 42) sowie aus Aceton-Alkohol (PIUTTI, COMMANDUCCI, *G.* **32** II, 6 Anm.), und zwar monoklin prismatisch (REUSCH, *J. pr.* [2] **16**. 42; NEGRI, *G.* **26** I, 65; FELS, *Z. Kr.* **32**, 391; SCACCHI, *G.* **32** II, 7; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 496). 4-Oxy-benzoesäure ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 57). F: 210° (SAL.; G. FISCHER, *A.* **127**, 147), 210,5° (OST, *J. pr.* [2] **17**, 232), 212° (v. HEMMELMAYR, *M.* **25**, 570), 213° (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 130), 213—214° (FELS). D_4: 1,468 (wasserfrei) (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612). D^{22}: 1,404 (Hydrat) (FELS). Die wasserfreie Säure löst sich in 580 Tln. Wasser bei 0° (OST, *J. pr.* [2] **17**, 232). 100 g Wasser lösen bei 12,7° 0,307 g, bei 20,9° 0,492 g, bei 34,4° 0,987 g, bei 46,0° 1,815 g, bei 54,6° 2,740 g wasserfreie 4-Oxy-benzoesäure (WALKER, WOOD, *Soc.* **73**, 622). Wärmetönung beim Auflösen der wasserfreien und der wasserhaltigen Säure in Wasser: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] **7**, 151. 4-Oxy-benzoesäure ist sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in CS_2 (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **134**, 270); sehr wenig löslich in Chloroform (KOLBE, *J. pr.* [2] **10**, 102). 100 ccm der Lösung in Aceton enthalten bei 23° 22,7 g, 100 ccm der Lösung in Äther bei 17° 9,43 g wasserfreie Säure; 100 g Benzol lösen bei 11,0° 0,00197 g, bei 33,0° 0,00571 g, bei 49° 0,0155 g, bei 64° 0,0350 g, bei 80,0° 0,0660 g wasserfreie Säure (WALKER, WOOD). Absorptionsspektrum: MAGINI, *R. A. L.* [5] **12** II, 92; *C.* **1904** II, 935. Molekulare Verbrennungswärme: 725,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 130; ST., LA., *J. pr.* [2] **50**, 389). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 320. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 17°: $2{,}88 \times 10^{-5}$ (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **23**, 84), bei 25°: $2{,}86 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 247). Affinitätsmessung durch Bestimmung des Grades der Farbänderung von Methylorange oder Dimethylaminoazobenzol: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 163; SALM, *Ph. Ch.* **63**, 100. Verlauf der Leitfähigkeit bei der schrittweisen Neutralisation durch Natronlauge als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 746. Leitfähigkeit des Natriumsalzes: LEY, ERLER, *Z. El. Ch.* **13**, 797. Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion durch 4-Oxybenzoesäure als Maß ihrer Affinität: KORAL, *J. pr.* [2] **34**, 311. 4-Oxy-benzoesäure absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol.-Gew. trocknes NH_3, von denen eines an der Luft abgegeben wird (PELLIZZARI, *G.* **14**, 365). Wärmetönung bei der Neutralisation der 4-Oxybenzoesäure durch NaOH: BERTHELOT, WERNER, *C. r.* **100**, 1569; *A. ch.* [6] **7**, 150; MASSOL, *C. r.* **132**, 780; *Bl.* [3] **19**, 251. 4-Oxy-benzoesäure zeigt sich beim Titrieren einbasisch gegen Lackmus (ENGEL, *C. r.* **102**, 264; *A. ch.* [6] **8**, 573) und Kongorot (WA., WOOD), aber zweibasisch gegen Poirrierblau (Wasserblau) (ENGEL; IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 36). Die alkal. Lösung der 4-Oxy-benzoesäure löst im Gegensatz zu derjenigen der Salicylsäure kein Kupferhydroxyd (WEITH, *B.* **9**, 343). 4-Oxy-benzoesäure gibt mit Eisenchlorid einen gelben amorphen Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels löst (SAIZEW, *A.* **127**, 133). Das Natriumsalz gibt mit überschüssiger $FeCl_3$-Lösung bei Zimmertemperatur eine lederbraune amorphe Fällung, die beim Stehen in Prismen krystallisiert (HOPFGARTNER, *M.* **29**, 708).

Chemisches Verhalten. 4-Oxy-benzoesäure zerfällt beim Erhitzen auf 200—220° fast völlig in Phenol und CO_2 (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 325; vgl. SAIZEW, *A.* **127**, 136; G. FISCHER, *A.* **127**, 147; GRAEBE, *A.* **139**, 145). Der gleiche Zerfall erfolgt mit konz. Salzsäure oder konz. Jodwasserstoffsäure im Druckrohr schon bei 135—140° (GRAEBE). Zersetzung durch heiße konz. Schwefelsäure s. S. 152, durch heißes Glycerin s. S. 153. Erhitzt man 4-Oxybenzoesäure im geschlossenen Gefäß auf 250—260°, so zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure, die sich beim Abkühlen zu einer additionellen Verbindung vereinigen (KLEPL, *J. pr.* [2] **25**, 464). Erhitzt man 4-Oxy-benzoesäure auf 300—350°, so destillieren unter CO_2-Entwicklung Phenol, Wasser, [p-Oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] (S. 162), 4-Oxy-benzoesäure und wenig 4-Oxy-benzoesäure-phenylester (S. 161) über, während im Rückstande noch [p-Oxybenzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] und Di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (S. 162) bleiben, die schließlich in „p-Oxybenzid" $(C_7H_4O_2)_x$ (S. 154) übergehen (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 194, 206, 208, 214). Einw. der dunkeln elektrischen Entladung auf 4-Oxy-benzoesäure in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 688. 4-Oxy-benzoesäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in Schwefelsäure Catellagsäure (Formel I) (Syst. No. 2842) und eine Säure $C_{14}H_8O_8$ (Formel II) (Syst. No. 2625) (PERKIN,

I. [Strukturformel: HO, O—CO, CO—O, OH] II. [Strukturformel: HO, O—CO, CO_2H, OH]

NIERENSTEIN, *Soc.* **87**, 1420). Geschwindigkeit der Oxydation mit $KMnO_4$: BRADSHAW, *Am.* **35**, 329). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure mit Kathoden von hoher Überspannung 4-Oxy-benzylalkohol (METTLER, D. R. P. 177490; *C.* **1906** II, 1790). Natriumamalgam wirkt auf die alkal. Lösung der 4-Oxy-benzoesäure nicht ein; in saurer Lösung entsteht ein harziges Produkt (v. D. VELDEN, *J. pr.* [2] **15**, 165). 4-Oxy-benzoesäure, gemischt mit Essigsäure, wird von 1 Mol.-Gew. Chlorgas oder

$^1/_3$ Mol.-Gew. $KClO_3$ + Salzsäure in 3-Chlor-4-oxy-benzoesäure übergeführt (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 69116; *Frdl.* **3**, 847). Diese entsteht auch beim gelinden Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **13**, 432). 4-Oxy-benzoesäure in Eisessig wird von 2 Mol.-Gew. Chlorgas (ZINCKE, *A.* **261**, 250; Chem. Fabr. v. H.) oder $^2/_3$ Mol.-Gew. $KClO_3$ + Salzsäure (Chem. Fabr. v. H.) in 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure übergeführt. Diese entsteht auch durch längeres Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure mit 4 Mol.-Gew. $SbCl_5$ (LÖSSNER); ferner bei Einleiten von überschüssigem Chlor in die Lösung von 4-Oxy-benzoesäure in 3 Mol.-Gew. 15%iger Kalilauge unter Kühlung (TARUGI, *G.* **30** II, 490). Bei längerem Einleiten von Chlor in die Lösung der 4-Oxy-benzoesäure in Eisessig bei 100° entsteht 3.3.5.5.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1285) (Z., *A.* **261**, 248). Einw. von Chlor auf trocknes 4-oxy-benzoesaures Silber: PELTZER, *A.* **146**, 286. 4-Oxy-benzoesäure liefert mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (HÄHLE, D. R. P. 60637; *Frdl.* **3**, 846; ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1483) oder in Äther (COMANDUCCI, MARCELLO, *G.* **33** I, 69) oder mit 1 Mol.-Gew. Bromdampf (COM., MARCE.) 3-Brom-4-oxy-benzoesäure. Mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (COM., MARCE.) oder in Eisessig + Jod (ROBERTSON) oder mit 2 Mol.-Gew. Bromdampf (COM., MARCE.) entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure. Mit 2 Mol.-Gew. Brom in Natronlauge wird 2.4.6-Tribrom-phenol gebildet (HÄHLE). Erwärmt man 4-Oxy-benzoesäure in Eisessig mit überschüssigem Brom, so erhält man Bromanil und 2.4.6-Tribrom-phenol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* **278**, 348). Von überschüssigem kaltem Bromwasser wird 4-Oxy-benzoesäure in CO_2 und „Tribromphenolbrom" (2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3); Bd. VII, S. 146) zerlegt (BENEDIKT, *A.* **199**, 135). Beim Kochen von 4-Oxy-benzoesäure mit HIO_3 + I in Wasser entstehen 3-Jod-4-oxy-benzoesäure und 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure (PELTZER, *A.* **146**, 288). Löst man 4-Oxy-benzoesäure im Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (D: 1,4) und 6 Vol. Wasser unter gelindem Erwärmen, so entsteht 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (BARTH, *Z.* **1866**, 647; *J. pr.* [1] **100**, 368; GRIESS, *B.* **20**, 408; DIEPOLDER, *B.* **29**, 1756); bei höherem und längerem Erwärmen entsteht 2.4-Dinitro-phenol (DIE.). 4-Oxy-benzoesäure gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 75° außer 2.4-Dinitro-phenol hauptsächlich 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure und wenig 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (REVERDIN, *Bl.* [4] **3**, 591). Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) in schwefelsaurer Lösung unterhalb 20° entsteht 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure neben etwas Pikrinsäure (SALKOWSI, *A.* **367**, 350; vgl. REVERDIN). Beim Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure mit $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure entsteht 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (DENINGER, *J. pr.* [2] **42**, 552), neben 2.4-Dinitro-phenol (DIEPOLDER). 4-Oxy-benzoesäure läßt sich von konz. Schwefelsäure bei 100° in 4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1588) überführen (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 196), ebenso von SO_3-Dampf in gelinder Wärme (KÖLLE, *A.* **164**, 150; vgl. BARTH, *A.* **159**, 232). Bei (höherem) Erhitzen von 4-Oxy-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure wird CO_2 abgespalten (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). 4-Oxy-benzoesäure, gelöst durch 2 Mol.-Gew. Kali und wenig Wasser, liefert mit $K_2S_2O_7$ 4-Carboxy-phenylschwefelsäure $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (S. 158) (BAUMANN, *B.* **11**, 1916; *H.* **2**, 348). 4-Oxy-benzoesäure wird durch Behandlung mit Sulfurylchlorid nicht verändert (PERATONER, *G.* **28** I, 233). Wird auch bei langem Kochen mit $SOCl_2$ nicht angegriffen (H. MEYER, *M.* **22**, 431). 4-Oxy-benzoesäure reagiert mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 unter Bildung von Phosphorsäure-[4-chlorformyl-phenylester]-dichlorid $Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (S. 164) (R. ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* **239**, 343). Destilliert man das aus 4-Oxy-benzoesäure und 2 Mol.-Gew. PCl_5 erhaltene Reaktionsprodukt, so hinterbleibt ein Öl (wohl 4-Chlor-benzoylchlorid; vgl. R. AN., MOO., *A.* **239**, 348), das von Wasser in 4-Chlor-benzoesäure übergeführt wird (LADENBURG, FITZ, *A.* **141**, 258; BARTH, *Z.* **1866**, 650; *J. pr.* [1] **100**, 373). Behandelt man 4-Oxy-benzoesäure mit $POCl_3$ unter Vermeidung der Temperatursteigerung über 50°, so entsteht „Tetra-p-oxybenzoid" $C_{28}H_{18}O_9$ (?) (S. 154) (H. SCHIFF, *A.* **172**, 360; H. SCH., PULITI, *B.* **15**, 2588). Destilliert man 4-oxy-benzoesaures Natrium mit $POCl_3$, so entsteht eine chlorhaltige alkaliunlösliche Verbindung, die mit Wasserdampf flüchtig ist und in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 105° krystallisiert (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 304). Das Mononatriumsalz der 4-Oxy-benzoesäure zerfällt bei 240—250° glatt in CO_2, Phenol und Dinatriumsalz (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 425, 427). Zersetzung des Natriumsalzes im CO_2-Strom s. S. 153. Beim Erhitzen von 1 Tl. 4-Oxy-benzoesäure mit 8—10 Tln. Natron tritt erst oberhalb 355° Reaktion ein; die Menge des entstehenden Phenols beträgt ca. 40% der Theorie (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1257). Das Monokaliumsalz der 4-Oxy-benzoesäure verhält sich beim Erhitzen dem Mononatriumsalz ganz analog (KU., *J. pr.* [2] **16**, 431). Bei längerem Schmelzen von 4-Oxy-benzoesäure mit Kali entsteht 4-Oxy-isophthalsäure (BARTH, *A.* **164**, 144; BA., SCHREDER, *M.* **3**, 805). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der 4-Oxy-benzoesäure entstehen Phenol, CO_2, Salicylsäure, 4-Oxy-isophthalsäure (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* **3**, 132), ferner Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ (Syst. No. 2370) und Xanthon $C_{13}H_8O_2$ (Syst. No. 2467) (GO., *M.* **4**, 127). Beim Kochen von 4-Oxy-benzoesäure mit Chloroform und Natronlauge werden 4-Oxy-3-formyl-benzoesäure und 4-Oxy-benzaldehyd gebildet (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 1274; TIE., REI., *B.* **10**, 1563). Beim Er-

bitzen von 4-Oxy-benzoesäure mit molekularen Mengen von CH_3I und Kali auf 120° entsteht [neben anderen Produkten (v. HOESSLE, *J. pr.* [2] **49**, 501)] 4-Oxy-benzoesäure-methylester; bei Anwendung von je 2 Mol.-Gew. CH_3I und Kali Anissäuremethylester (LADENBURG, FITZ, *A.* **141**, 250, 252). 4-Oxy-benzoesäure-methylester entsteht auch aus dem Silbersalz, suspendiert in Alkohol, und CH_3I (v. HOESSLE, *J. pr.* [2] **49**, 502). 4-Oxy-benzoesäure liefert bei 24-stdg. Stehen mit äther. Diazomethanlösung Anissäure (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 1558). Durch Sättigen der Lösung von 4-Oxy-benzoesäure in Methylalkohol mit HCl erhält man ihren Methylester (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 367; v. HOESSLE); ebenso durch Kochen der Lösung mit H_2SO_4 (v. HOESSLE). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol + HCl: KELLAS, *Ph. Ch.* **24**, 221, 239; mit Äthylalkohol + HCl: KAILAN, *M.* **28**, 134. Durch Schütteln von 4-Oxy-benzoesäure, gelöst in Natronlauge, mit Dimethylsulfat und Kochen des Produktes mit überschüssigem Natron erhält man Anissäure (GRAEBE, *A.* **340**, 211). Das Dikaliumsalz der 4-Oxy-benzoesäure liefert mit p-Chlor-nitrobenzol bei 160—235° 4-[4-Nitro-phenoxy]-benzoesäure (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **29**, 2084). Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von 4-Oxy-benzoesäure in Glycerin bei 70—75° bildet sich der Ester $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ oder $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$ (GÖTTIG, *B.* **25**, 811). Erhitzt man 4-Oxy-benzoesäure mit Glycerin, so tritt bei ca. 300° CO_2-Entwicklung ein (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817). 4-Oxy-benzoesäure liefert bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid allein (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 211), oder beim Kochen mit Acetanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482) 4-Acetoxy-benzoesäure. Beim Erhitzen von 4-oxy-benzoesaurem Natrium im CO_2-Strome über 260° entstehen Salicylsäure, 4-Oxy-isophthalsäure und 2-Oxy-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5) (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 428). 4-Oxy-benzoesäure liefert beim Schütteln mit Chlorameisensäuremethylester in gekühlter n-Natronlauge 4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoesäure $CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (S. 157) (E. FISCHER, *B.* **41**, 2877). Das Methylaminsalz der 4-Oxy-benzoesäure zerfällt beim Erhitzen in Phenol, CO_2, Methylamin; das Tetraäthylammoniumsalz zerfällt bei der trocknen Destillation teils in 4-Oxy-benzoesäure-äthylester und Triäthylamin, teils in Triäthylamin, Phenetol und CO_2 (KU., *J. pr.* [2] **16**, 439, 441). 4-Oxy-benzoesäure spaltet beim Erhitzen mit Anilin in geschlossenem Rohr auf 240° langsamer als 2-Oxy-benzoesäure und rascher als 3-Oxy-benzoesäure CO_2 ab (CAZENEUVE, *C. r.* **115**, 182; *Bl.* [3] **15**, 76). Das trockne 4-oxy-benzoesaure Anilin zerfällt in der Hitze hauptsächlich in Anilin, Phenol und CO_2 und gibt daneben wenig 4-Oxy-benzoesäure-anilid (KU., *J. pr.* [2] **16**, 441; vgl. LIMPRICHT, *B.* **22**, 2907). Beim Erhitzen des trocknen Anilinsalzes mit PCl_3 entsteht das Anilid (KU., *J. pr.* [2] **16**, 442, 444). Das Triäthylphenylammoniumsalz der 4-Oxy-benzoesäure zerfällt in der Hitze glatt in 4-Oxy-benzoesäure-äthylester und Diäthylanilin (KU., *J. pr.* [2] **16**, 440). Beim Erhitzen von 4-Oxy-benzoesäure mit Diphenylamin + $ZnCl_2$ auf 210° entsteht 9-[4-Oxy-phenyl]-acridin (Syst. No. 3121) (LANDAUER, *Bl.* [3] **31**, 1091). 4-Oxy-benzoesäure gibt in sodaalkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 2.4-Bis-benzolazo-phenol (Syst. No. 2112) und wenig 4-Oxy-3-benzolazo-benzoesäure (Syst. No. 2143); in ätzalkalischer Lösung außerdem 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (Syst. No. 2112) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **40**, 3454; *J. pr.* [2] **78**, 402; vgl. v. KOSTANECKI, ZIBELL, *B.* **24**, 1696; LIMPRICHT, *A.* **263**, 237). 4-Oxy-benzoesäure reagiert in alkal. Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure unter Abspaltung von CO_2 und Bildung der 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) (Syst. No. 2152) (v. KO., ZIB.; LIM.).

Biochemisches Verhalten. 4-Oxy-benzoesäure ist ungiftig (BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 259 Anm. 1). Wirkt diuretisch (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 381). In den Tierkörper (als Natriumsalz) eingeführte 4-Oxy-benzoesäure erscheint im Harn zum Teil als 4-Oxy-hippursäure (S. 164), zum Teil als 4-Carboxy-phenylschwefelsäure (S. 158) (BAUMANN, HERTER, *H.* **1**, 257, 260; BAUM, *H.* **3**, 252). Vgl. hierzu auch SCHOTTEN, *H.* **7**, 28; E. SALKOWSKI, H. SALK., *H.* **7**, 166. — 4-Oxy-benzoesäure wirkt nicht antiseptisch (KOLBE, *J. pr.* [2] **10**, 110; **11**, 10; WEHMER, *Ch. Z.* **21**, 73). — Liefert unter dem Einfluß von Pankreas in wäßr. Lösung Phenol (BAUMANN, *B.* **10**, 686; *H.* **1**, 65).

Salze. $NH_4C_7H_5O_3 + C_7H_6O_3$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol (FARMER, *Soc.* **83**, 1445). — $NH_4C_7H_5O_3 + H_2O$. Säulen (HARTMANN, *J. pr.* [2] **16**, 45). — $NaC_7H_5O_3 + 5H_2O$. Tafeln (HA.). Lösungswärme des Natriumsalzes: MASSOL, *Bl.* [3] **19**, 250. Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: LEY, ERLER, *Z. El. Ch.* **13**, 797. — $KC_7H_5O_3 + C_7H_6O_3$. Schuppen. Schwer löslich in Alkohol (FA.). — $KC_7H_5O_3 + 3H_2O$ (HA.). Ist bei 100° wasserfrei; sehr leicht löslich in Wasser (LADENBURG, *A.* **141**, 244). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 6H_2O$. Hellbläulichgrüne Nadeln. Wird durch siedendes Wasser zersetzt (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **134**, 274). Schwer löslich in Wasser (LEY, ERLER, *Z. a. Ch.* **56**, 418). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 2NH_3$. Dunkelblaue Blättchen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol (LEY, ERLER, *Z. a. Ch.* **56**, 421). — $AgC_7H_5O_3 + 2H_2O$. Blättchen (HL., BA.). — $AgC_7H_5O_3 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich löslich in kochendem Wasser (SAIZEW, *A.* **127**, 135). — $Ca(C_7H_5O_3)_2$. 10 ccm Wasser lösen innerhalb 1 Stde. bei 20° 1,03 g (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **144**, 1118). Beginnt bei 245—246° CO_2 zu entwickeln (OE. DE C., *C. r.* **144**, 756). Gebt in Berührung mit wenig Wasser von 15° in das Salz $Ca(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$ über, welches zu einer festen krystallinischen Masse

erstarrt (OE. DE C., *C. r.* **144**, 1118). — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HA.). — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (HL., BA.). — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Rhomboeder (?) (HA.). Beginnt bei 280—281° CO_2 zu entwickeln. 10 ccm Wasser lösen innerhalb 1 Stde. bei 18° 1,4 g, 10 ccm Methylalkohol bei 16,2° 0,37 g, 10 ccm 95%iger Alkohol bei 19,5° 0,27 g (OE. DE C., *C. r.* **144**, 756). Unlöslich in Essigester und Ameisenester (OE. DE C., *C.* **1907** II, 1166). — $BaC_7H_4O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Sandiges Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser (BARTH, *Z.* **1866**, 646; *J. pr.* [1] **100**, 367). — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 8H_2O$. Körnige Krystalle (HA.). — $Cd(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln (WOLKOWA, Ж. **2**, 164; *Z.* **1870**, 322; HA.). Leicht löslich in Wasser (SAIZEW). — $Cd(C_7H_5O_3)_2 + 6H_2O$. Gipsähnliche Krystalle (HL., BA.), Körner (HA.). — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen (HL., BA.). — $Bi(C_7H_5O_3)_3$. Weißes, mikrokrystallinisches Pulver; zersetzt sich bei 215° ohne zu schmelzen; wird durch Wasser, Alkohol usw. zersetzt (THIBAULT, *Bl.* [3] **31**, 36). — $HO \cdot Fe(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$[1]. Gelbbraune Prismen. Kaum löslich in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzin, Benzol, schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton mit rotgelber Farbe (HOPFGARTNER, *M.* **29**, 708). — Methylaminsalz $CH_5N + C_7H_6O_3$. Zerfließliche strahlige Krystallmasse (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 441).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus 4-Oxy-benzoesäure.

„Tetra-p-oxybenzoid" $C_{28}H_{18}O_9$ (?). *B.* Bei der Einw. von $POCl_3$ auf 4-Oxy-benzoesäure unterhalb 50° (H. SCHIFF, PULITI, *B.* **15**, 2588). — Farbloses Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich. — Liefert bei der Zersetzung mit Kali 4-Oxybenzoesäure zurück.

„p-Oxybenzid" $(C_7H_4O_2)_x$. *B.* Man erhitzt 4-Oxy-benzoesäure im offenen Gefäß auf 300—350°, zerreibt den zurückbleibenden Kuchen und extrahiert ihn mit siedendem absol. Alkohol; hierbei bleibt p-Oxybenzid ungelöst (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 194). — Amorphes Pulver. Verkohlt, ohne zu schmelzen, oberhalb 350°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von NH_3 und Soda kaum angegriffen. — Wandelt sich beim Kochen mit konz. Kalilauge in 4-Oxy-benzoesäure um. Wird von Alkohol und HCl nicht verändert; auch nicht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 200° in CO_2 und Phenol. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird 4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3) gebildet. Liefert bei der Destillation im Kohlensäurestrome 4-Phenoxy-benzoesäure-phenylester. Bei der Destillation im Chlorstrome entsteht Perchlorbenzol. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 290—300° 4-Chlor-benzoylchlorid und 4-Chlor-benzotrichlorid. Beim Erhitzen im Wasserdampfstrome auf 250° entsteht 4-Oxy-benzoesäure resp. CO_2 und Phenol. Beim Erhitzen im Ammoniakstrome auf 250° wird 4-Oxy-benzonitril gebildet.

Funktionelle Derivate der 4-Oxy-benzoesäure.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

4-Methoxy-benzoesäure, Anissäure $C_8H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Stellungen: 4 = CH_3O, 1 = CO_2H; 2, 3, 5, 6). Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen. — *V.* Findet sich als Produkt der Luftoxydation in jedem anetholhaltigen äther. Öle (*Gildem.-Hoffm.* 1, 496, 520), z. B. im chinesischen Sternanisöl (Badianöl) (OSWALD, *Ar.* **229**, 88; TARDY, *Bl.* [3] **27**, 990), im Anisöl (BOUCHARDAT, TARDY, *C. r.* **122**, 624), im Fenchelöl (TA., *Bl.* [3] 17, 660); ferner auch im Vanilleöl (aus Vanilla planifolia) (SCHIMMEL & Co., Bericht vom Okt. **1909**, S. 141; WALBAUM, *C.* **1909** II, 2181). — *B.* Durch Einleiten von CO_2 in die äther. Lösung des p-Methoxy-phenylmagnesiumbromids (dargestellt aus 4-Brom-anisol und Magnesium in Gegenwart von Jod) und Zersetzung des Reaktionsproduktes nach dem Erkalten mit Salzsäure (BODROUX, *C. r.* **136**, 378; *Bl.* [3] **31**, 30). Anissäureamid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Anisol und Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) in Schwefelkohlenstoff; man verseift es durch Kochen mit wäßr. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **244**, 62) oder durch Kochen mit verd. Schwefelsäure und Zugabe von Natriumnitritlösung (GATT., *B.* **32**, 1118). — Aus Anisaldehyd durch Oxydation an der Luft (CAHOURS, *A.* **56**, 308; *A. ch.* [3] **14**, 485; ROSSEL, *A.* **151**, 31), durch Einw. des Sonnenlichtes in Gegenwart von Nitrobenzol (CIAMICIAN, SILBER, *G.* **36** II, 197; *R. A. L.* [5] **14** II, 382; *B.* **38**, 3821) durch Behandlung mit feingepulvertem Ätzkali (RAIKOW, RASCHTANOW, *C.* **1902** I, 1212) oder mit alkoh. Kalilauge (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* **98**, 189). Aus Anisalkohol durch Oxydation, z. B. mit verd. Salpetersäure, wobei als Zwischen-

---

[1]) Dieses Ferrisalz der 4-Oxy-benzoesäure erhielt nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch WEINLAND, HERZ (*A.* **400**, 233, 259) eine andere Formulierung.

produkt Anisaldehyd gebildet wird (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* **98**, 190). Bei der Oxydation von Methyl-p-tolyl-äther mit Chromsäuregemisch (KÖRNER, *J.* **1867**, 444, 683). Bei der Oxydation von Anethol, z. B. mit Kaliumpermanganat (GARELLI, *G.* **20**, 693; BALBIANO, NARDACCI, *G.* **36** I, 263), daher auch bei der Oxydation anetholreicher äther. Öle, z. B. von Anisöl mit verd. Salpetersäure (CAHOURS, *A.* **41**, 65) oder mit Chromsäuregemisch (ZERVAS, *A.* **103**, 339; LADENBURG, FITZ, *A.* **141**, 248) sowie auch von Fenchelöl mit Chromsäuregemisch (HEMPEL, *A.* **59**, 104; vgl. PERSOZ, *J. pr.* [1] **25**, 56; *A.* **44**, 311). Bei der Oxydation von Esdragol, z. B. mit Kaliumpermanganat (EIJKMAN, *B.* **22**, 2744; BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 179), daher auch bei der Oxydation von Esdragonöl mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* **44**, 314; vgl. GERHARDT, *A.ch.* [3] **7**, 292). — Beim Erhitzen von p-Methoxy-phenylsenföl $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:CS$ (Syst. No. 1848) mit Kupferpulver wird Anissäurenitril gebildet; man verseift es durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (SALKOWSKI, *B.* **7**, 1012). — Man verdampft das Dikaliumsalz der 4-Oxy-benzoesäure mit überschüssigem methylschwefelsaurem Kalium zur Trockne und trägt den Rückstand in heiße verd. Salzsäure ein (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **32**, 429). Anissäuremethylester entsteht aus 4-Oxy-benzoesäure durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. KOH und 2 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 120° (LADENBURG, *A.* **141**, 245) sowie durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Natronlauge (GRAEBE, *A.* **340**, 211); man verseift den Methylester durch Kochen mit Alkalilauge. Anissäure wird auch erhalten durch Behandlung von 4-Oxy-benzoesäure oder 4-Acetoxy-benzoesäure mit Diazomethan und Verseifen des entstandenen Produktes mit Kali (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 1558). Beim Erwärmen von p-Carboxy-benzoldiazoniumsulfat (GRIESS, *B.* **21**, 979) oder dem entsprechenden Nitrat (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 327; vgl. WEIDA, *Am.* **19**, 557) mit Methylalkohol. — In geringer Menge bei der Oxydation des Galipins (Syst. No. 4790) mit $K_2Cr_2O_7$ in verd. schwefelsaurer Lösung neben Veratrumsäure und anderen Produkten (TROEGER, MÜLLER, *C.* **1909** II, 1570; *Ar.* **248**, 13). Bei der Oxydation von Chicarot (Syst. No. 4874) mit Salpetersäure, neben Pikrinsäure, Oxalsäure und Blausäure (ERDMANN, *J.* **1857**, 488).

Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (MÜGGE, *J.* **1879**, 683; **1880**, 375; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 504). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 57). F: 184,2° (korr.) (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **8**, 893). Siedet ohne Zersetzung (CAHOURS, *A.* **41**, 66) bei 275—280° (PERSOZ, *A.* **44**, 311). D_4 (fest): 1,364—1,385 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in siedendem Wasser (CAHOURS, *A.* **41**, 66). 1 Liter Wasser löst bei 19° 0,27 g Säure (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 180). Löslich in 2500 Tln. Wasser von 18° (ROSSEL, *A.* **151**, 44). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: BERTH., *A. ch.* [6] **7**, 181. Ausdehnung der wäßr. und alkoh. Lösung: FOLGHERAITER, *Beibl. Ann. d. Physik* **5**, 345. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Anissäure zeigt in Mischung mit α-Anisal-propionsäure (Syst. No. 1082) und anderen Substanzen liquokrystallinische Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1966). Ultraviolette Fluorescenz: LEY, v. ENGELHARDT, *B.* **41**, 2991. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 895,2 Cal., bei konstantem Vol.: 894,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 128; vgl. STO., LA., *J. pr.* [2] **50**, 390). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 334. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,2 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 266), bei 40°: $3,27 \times 10^{-5}$, bei 70°: $2,89 \times 10^{-5}$, bei 99°: $2,27 \times 10^{-5}$ (SCHALLER, *Ph. Ch.* **25**, 518). Grad der Farbveränderung von Methylorange oder von Dimethylaminoazobenzol als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 163; SALM, *Ph. Ch.* **63**, 100. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 181. — Anissäure gibt beim Erhitzen Anisol und Anissäuremethylester neben anderen Produkten (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 154). Spaltet beim Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 240° kein CO_2 ab (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 77). Wird durch Natrium in Amylalkohol zu Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1284) und zu Cyclohexancarbonsäure (Bd. IX, S. 7) reduziert (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 88). Bei längerem Kochen von Anissäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure erhält man 3.5-Dichlor-anissäure und Chloranil (REINECKE, *Z.* **1866**, 366). Anissäure gibt bei Behandlung mit PCl_5 (CAHOURS, *A.* **70**, 47) oder $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 428) Anisoylchlorid. Liefert beim Übergießen mit Brom (LAURENT, *Berzelius' Jahresber.* **23**, 422; *J. pr.* [1] **27**, 244; CA., *A.* **56**, 311) am besten unter heißem Wasser (SALKOWSKI, *B.* **7**, 1013) 3-Brom-anissäure. Erwärmt man Anissäure mit 4 At.-Gew. Brom, so resultiert 3.5-Dibrom-anissäure, neben etwas 3-Brom-anissäure (CRESPI, *G.* **11**, 425). Auch beim Erhitzen von Anissäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht 3.5-Dibrom-anissäure (REINECKE, *Z.* **1866**, 366). Beim Erwärmen von Anissäure in Eisessig mit überschüssigem Brom entstehen Bromanil und 2.4.6-Tribrom-phenol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* **278**, 348). Anissäure gibt beim Erhitzen mit Jod und Jodsäure im geschlossenen Rohr auf 145—150° 3-Jod-anissäure (PELTZER, *A.* **146**, 302). Liefert mit Salpetersäure 3-Nitro-anissäure (LAURENT, *Berzelius' Jahresber.* **23**, 415; *J. pr.* [1] **27**, 241), beim Erhitzen von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure entsteht Anissäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1588) (ZERVAS, *A.* **103**, 339). Geschwindigkeit der Bildung von Anissäureamid beim Erhitzen von anissaurem Ammonium auf 154°: MENSCHUTKIN, *B.* **31**, 1429. Beim Schmelzen mit Ätzkali geht die

Anissäure in 4-Oxy-benzoesäure über (BARTH, *Z.* **1866**, 650). Anissaures Calcium liefert bei der trocknen Destillation viel Anisol und daneben Phenol und Anissäuremethylester und hinterläßt im Rückstande $CaCO_3$, sowie die Calciumsalze der Salicylsäure und 4-Oxy-isophthalsäure (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* **3**, 127). Anissäure wird beim Glühen mit Bariumoxyd in CO_2 und Anisol gespalten (CAHOURS, *A.* **41**, 69). Anissäure zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr in Methyljodid und 4-Oxy-benzoesäure (SAIZEW, *A.* **127**, 129, 133), analog mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 120—130° in Methylchlorid und 4-Oxy-benzoesäure (GRAEBE, *A.* **139**, 148). Geschwindigkeit der Veresterung von Anissäure durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* **28**, 966.

$NH_4C_8H_7O_3$. Tafeln (LAURENT, *Berzelius' Jahresber.* **23**, 415; *J. pr.* [1] **27**, 237). — — $NaC_8H_7O_3 + {}^1/_2 H_2O$. Blättchen (aus Alkohol) (ENGELHARDT, *A.* **108**, 240). — $NaC_8H_7O_3 + 5 H_2O$ (E.). — $KC_8H_7O_3$. Blättchen (aus Alkohol) (E.). — $Cu(C_8H_7O_3)_2 + 3 H_2O$. Himmelblaue Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser (B.). — $HO \cdot CuC_8H_7O_3$ (BORRELLA, *G.* **15**, 303). — $AgC_8H_7O_3$. Nadeln (aus heißem Wasser) (LADENBURG, *A.* **141**, 246). — $Mg(C_8H_7O_3)_2 + 4 H_2O$ (E.). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$. Blättchen (E.). — $Sr(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$ (E.). — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Tafeln. Wenig löslich in Wasser (E.). — $Zn(C_8H_7O_3)_2 + 3 H_2O$. Tafeln (B.). — $Cd(C_8H_7O_3)_2 + 3 H_2O$. Tafeln (B.). — $Pb(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$. Blättchen (aus siedendem Wasser) (E.). — $Pb(C_8H_7O_3)_2 + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag (E.). — $2Cr(C_8H_7O_3)_3 + Cr(OH)_3$. Chromgrünes Krystallpulver (B.). — $Mn(C_8H_7O_3)_2 + 3 H_2O$. Tafeln (B.). — $Co(C_8H_7O_3)_2 + 3 H_2O$. Rothraune Prismen (B.). — $Ni(C_8H_7O_3)_2 + 3 H_2O$. Hellgrüne Krystallkrusten (B.).

4-Äthoxy-benzoesäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Amid (S. 167) entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch von Carbamidsäurechlorid, Phenetol und CS_2; man verseift es durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **244**, 63) oder durch Kochen mit verd. Schwefelsäure und Zugabe von Natriumnitritlösung (GATT., *B.* **32**, 1118). Durch Einleiten von CO_2 in eine äther. Lösung des p-Äthoxy-phenylmagnesiumbromids (dargestellt aus 4-Brom-phenetol und Magnesium) und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Salzsäure (BODROUX, *C. r.* **136**, 378; *Bl.* [3] **31**, 31). Bei der Oxydation von Äthyl-p-tolyl-äther mit $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig (FUCHS, *B.* **2**, 624). Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von 4-Oxy-benzoesäure mit Äthyljodid und Ätzkali auf 120°; man verseift ihn durch Kochen mit Kalilauge (LADENBURG, FITZ, *A.* **141**, 254). Beim längeren Erwärmen von Äthyläther-hydro-p-cumarsäure mit Chromsäuregemisch (KÖRNER, CORBETTA, *B.* **7**, 1736; *G.* **5**, 6). Neben Benzoesäure beim Kochen von 1-Carboxy-benzol-diazoniumsulfat-(4) mit Alkohol (GRIESS, *B.* **21**, 980), ferner neben Benzoesäureäthylester beim Kochen von 1-Carboxy-benzol-diazoniumnitrat-(4) mit Alkohol (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 326). — Nadeln. F: 195° (L., FI.), 196° (RE., GRA.). Löst sich nur spurenweise in kochendem Wasser (L., FI.). Zeigt im Gemische mit α-Anisal-propionsäure liquokrystalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1968). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° 4-Oxy-benzoesäure (GATT., *A.* **244**, 64). — $NH_4C_9H_9O_3$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (RE., GRA.). — $NaC_9H_9O_3$. Tafeln (aus Wasser) (L., FI.). — $AgC_9H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kochendem Wasser (L., FI.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2$ (bei 150°). Nadeln (aus Wasser) (L., FI.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag (L., FI.).

4-[β-Brom-äthoxy]-benzoesäure $C_9H_9O_3Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 393) und wäßr. Kaliumpermanganat in der Wärme oder durch Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure auf etwa 85° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 213593; *C.* **1909 II**, 1097). Aus 4-[β-Brom-äthoxy]-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 73) durch Oxydation mit alkal. Permanganatlösung (GATTERMANN, *A.* **357**, 353). — Weiße Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 177° (G.), 178°; leicht löslich in verd. Alkohol, Äther, schwerer in Wasser (Chem. Fabr. v. H.).

4-Propyloxy-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Carboxy-benzol-diazoniumnitrat-(4) mit Propylalkohol (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 328). Das Amid entsteht aus Propyl-phenyl-äther und Carbamidsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$; man verseift es mit $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1120). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 141,5—142.5°; sublimierbar; leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (R., GR.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in heißem Wasser (R., GR.).

4-Allyloxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Aus 4-Allyloxy-benzoesäure-äthylester durch 5-stdg. Kochen mit wäßr. Kali (SCICHILONE, *G.* **12**, 452). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Wasser.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigten CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 85, 86, daß die hier aufgeführte Verbindung von SCICHILONE nicht die ihr zugeschriebene Konstitution besitzt.

4-Phenoxy-benzoesäure, Diphenyläther-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Phenylester entsteht bei der Destillation von „p-Oxybenzid" $(C_7H_4O_2)_x$ (S. 154) im Kohlensäurestrome. Man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kali oder 1-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 199). Beim Erwärmen von 1-Carboxy-henzol-diazoniumsulfat-(4) mit Phenol (GRIESS, *B.* **21**, 980). — Prismen (aus Chloroform). F: 159,5°; leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). — Zerfällt beim Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ in CO_2 und Diphenyläther; liefert bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein bei 88° schmelzendes gemischtes Anhydrid, das (aus Alkohol) in Nadeln krystallisiert (K.).

4-[2-Nitro-phenoxy]-benzoesäure, 2'-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2'-Nitro-4-methyl-diphenyläther (Bd. VI, S. 394) durch CrO_3 in Eisessiglösung im Wasserbad (COOK, HILLYER, *Am.* **24**, 527). — Nadeln (aus Wasser). F: 182—183°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, kaum in Äther, unlöslich in Petroläther. — $AgC_{13}H_8O_5N$. F: ca. 220° (Zers.). — $Ba(C_{13}H_8O_5N)_2 + 1^1/_2 H_2O$.

4-[4-Nitro-phenoxy]-benzoesäure, 4'-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen des auf dem Wasserbad getrockneten Dikaliumsalzes der 4-Oxy-benzoesäure (dargestellt durch Eintragen einer heißen, absol.-alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzoesäure in die Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumäthylat) in auf 160° erhitztes überschüssiges p-Chlor-nitrobenzol; man erhitzt sehr allmählich höher und schließlich 6 Stdn. auf 235° (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **29**, 2084). — Prismen (aus kochendem Alkohol). F: 236—237°. Schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{13}H_8O_5N)_2$. Krystalle (aus Wasser).

4-[β-Phenoxy-äthoxy]-benzoesäure $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 4-Oxy-benzoesäure-äthylesters mit [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther in alkoh. Lösung im Wasserbad; man verseift ihn durch Kochen mit alkoh. Kali (WAGNER, *J. pr.* [2] **27**, 227). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Etwas löslich in kaltem Alkohol und Äther, wenig in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $NaC_{15}H_{13}O_4$ (bei 110°). Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

4-[β-(2-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 4-Oxy-benzoesäure-äthylesters mit [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther im Wasserbad; man verseift ihn durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° (W., *J. pr.* [2] **27**, 222). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—207°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — Zinn und Salzsäure reduzieren zu 4-[β-(2-Amino-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure (Syst. No. 1829).

4-[β-(4-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Erhitzen des Kaliumsalzes des 4-Oxy-benzoesäure-äthylesters mit [β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äther in Alkohol im Wasserbad; man verseift durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° (W., *J. pr.* [2] **27**, 225). — Gelbliche Flitter (aus Alkohol). F: 218°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Eisessig. — $NaC_{15}H_{12}O_6N + 3H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Acetoxy-benzoesäure $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und Essigsäureanhydrid bei gelindem Erwärmen (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 211). Aus 4-Oxy-benzoesäure und Essigsäureanhydrid in siedendem Benzol (KAUFMANN, *B.* **42**, 3482). — Blätter (aus Chloroform). F: 185° (KL.), 186° (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **41**, 1968), 187° bis 187,5° (PIUTTI, COMANDUCCI, *Bl.* [3] **27**, 618). Kaum löslich in kaltem Wasser (KL.). 4-Acetoxy-benzoesäure zeigt sowohl für sich wie auch in Mischung mit Anissäure liquokrystalline Eigenschaften (V., G.). — Gibt mit Diazomethan ein Produkt, welches beim Verseifen Anissäure liefert (HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 1558).

4-Benzoyloxy-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. F: 220—222°; zeigt sowohl für sich wie im Gemisch mit Anissäure liquokrystalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1968).

4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoesäure, [4-Oxy-benzoesäure]-O-[carbonsäure-methylester] $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus einer gekühlten Lösung von 5 g 4-Oxy-benzoesäure in 64 ccm n-Natronlauge mit 3,8 g Chlorameisensäuremethylester (E. FISCHER, *B.* **41**, 2877). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 179° (korr.). Leicht

löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, sehr wenig in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. — Gibt mit verd. Natronlauge 4-oxy-benzoesaures Natrium. Liefert mit PCl_5 das Chlorid.

4-[Carbäthoxy-oxy]-benzoesäure, [4-Oxy-benzoesäure]-O-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. F: 150°; zeigt im Gemisch mit Anissäure liquokrystalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1968).

Phenoxyessigsäure-p-carbonsäure, p-Carboxy-phenylätherglykolsäure, Phenylätherglykolsäure-p-carbonsäure, [4-Oxy-benzoesäure]-O-essigsäure $C_9H_8O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer alkal. Lösung von 4-Formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 74) mit $KMnO_4$ (ELKAN, *B.* **19**, 3044). — Nadeln (aus Wasser). F: 278°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin. — $Ag_2C_9H_6O_5$. Niederschlag.

[α-Phenoxy-propionsäure]-p-carbonsäure, p-Carboxy-phenyläthermilchsäure, Phenyläthermilchsäure-p-carbonsäure, [4-Oxy-benzoesäure]-O-α-propionsäure $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Kochen von Natrium-4-oxy-benzoesäure-äthylester mit α-Brom-propionsäure-äthylester; man verseift durch wäßr.-alkoh. Kali (BISCHOFF, *B.* **33**, 1406). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 211—212°. Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Äther.

Monoäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der — nicht rein dargestellten — Natriumverbindung des 4-Oxy-benzoesäure-äthylesters durch α-Brom-propionsäure-äthylester beim Kochen, neben dem Diäthylester (S. 160) (BISCHOFF, *B.* **33**, 1405). — Nadeln (aus Benzol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In Soda unter Aufbrausen löslich.

4-Methansulfonyloxy-benzoesäure, Methansulfonsäure-[4-carboxy-phenyl]-ester $C_8H_8O_5S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methansulfonsäure-p-tolylester (Bd. VI, S. 401) mit $KMnO_4$ in Eisessig oder mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (SCHALL, *J. pr.* [2] **48**, 252). — Nädelchen. F: 224°. Reichlich löslich in Äther und warmem Alkohol.

Schwefelsäure-mono-[4-carboxy-phenylester], 4-Carboxy-phenylschwefelsäure $C_7H_6O_6S = HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Dikaliumsalz wird durch Erwärmen von 4-oxy-benzoesaurem Kalium mit $K_2S_2O_7$ erhalten (BAUMANN, *B.* **11**, 1916). In den Tierkörper eingeführte 4-Oxy-benzoesäure erscheint im Harn zum Teil als Alkalisalz der 4-Carboxy-phenylschwefelsäure (B.). — $K_2C_7H_4O_6S$. Blättchen und Tafeln. Zersetzt sich erst bei 250°.

Phosphorsäure-mono-[4-carboxy-phenylester], Mono-[4-carboxy-phenyl]-phosphorsäure $C_7H_7O_6P = (HO)_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid $Cl_2OP \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (S. 164) entsteht bei Behandlung von wasserfreier 4-Oxy-benzoesäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5; man zersetzt es mit Wasser (R. ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* **239**, 345). — Blättchen. F: 200°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge. Wird von Wasser im geschlossenen Rohr erst bei 150—160° in Phosphorsäure und 4-Oxy-benzoesäure zerlegt.

b) Derivate der 4-Oxy-benzoesäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe (bezw. durch Veränderung der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppe) entstanden sind.

4-Oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen äquivalenter Mengen von 4-Oxy-benzoesäure, Ätzkali und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 220° (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 250; vgl. v. HOESSLE, *J. pr.* [2] **49**, 501). Aus 4-Oxy-benzoesäure und Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (v. HOE.; REVERDIN, *Bl.* [4] **3**, 592; *C.* **1908** II, 159). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 4-Oxy-benzoesäure (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 367; v. HOE.). Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 4-Oxy-benzoesäure in alkoh. Suspension (v. HOE.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131° (v. HOE.). Siedet unter Zersetzung bei 270—280° (v. HOE.). Kryoskopisches Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 344; AU., SMITH, BARTSCH, *Ph. Ch.* **30**, 304, 321, 329; AU., BA., DOHRN, SM., *Ph. Ch.* **32**, 46, 57, 61. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 896 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 344). —

Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser Phosphorsäure CO_2, Dimethyläther, viel Anisol und wenig Phenol (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1270). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 10—20° 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure-methylester (RE.). Beim Kochen mit Anilin entstehen Phenol und Dimethylanilin (TINGLE, *Am.* **25**, 148).

4-Methoxy-benzoesäure-methylester, Anissäure-methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Ätzkali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid (LADENBURG, FITZ, *A.* **141**, 252). Aus Anissäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (CAHOURS, *A.* **56**, 311; STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 345). Neben anderen Produkten durch Erhitzen von Anissäure (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 154). — Schuppen (aus Alkohol oder Äther). F: 45° (LAD., F.), 46° (ST., KL., LANG.), 46—47° (C.). Kp: 255° (LAD., F.), 254—255° (ST., KL., LANG.). Unlöslich in Wasser (C.). Mol.-Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1069,3 Cal. (ST., KL., LANG.). — Über die Einw. sirupöser Phosphorsäure bei 100° vgl. RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1271. Anissäuremethylester wird durch Kochen mit konz. wäßr. oder alkoh. Kali zu Anissäure verseift (LAD., *A.* **141**, 246; LAD., F.). Bildet mit 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid bei Wasserbadtemperatur 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 573) und dimeres 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 573) (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **132**, 561; **139**, 139; *Bl.* [4] **3**, 317), mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid entsteht ferner Bis-[dimethyl-(4-methoxy-phenyl)-carbin]-äther $O[C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$ (Bd. VI, S. 930) (B., TIFF., *Bl.* [4] **3**, 317).

4-[4-Nitro-phenoxy]-benzoesäure-methylester, 4'-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(4)-methylester $C_{14}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-[4-Nitro-phenoxy]-benzoesäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade (HÄUSSERMANN, BAUER, *B.* **29**, 2084). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 108—109°. Sehr leicht löslich in Benzol.

4-Acetoxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure-methylester mit Essigsäureanhydrid (v. HOESSLE, *J. pr.* [2] **49**, 502). — Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

4-Benzoyloxy-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Oxy-benzoesäure-methylester (v. HOESSLE, *J. pr.* [2] **49**, 502). — Nadeln. F: 135°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4-Oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 4-Oxy-benzoesäure (GRAEBE, *A.* **139**, 146; HARTMANN, *J. pr.* [2] **16**, 49; STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 368). Aus 4-Oxy-benzoesäure und Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 446; REVERDIN, *Bl.* [4] **3**, 592; *C.* **1908 II**, 159). — Krystalle. F: 112,5° (G.), 113° (ST., RO., HERZ.), 116° (HAR.). Kp: 297—298° (G.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (G.; HAR.), schwer in $CHCl_3$ und Benzin, fast unlöslich in CS_2 (HAR.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, INNES, *B.* **28**, 2880; *Ph. Ch.* **18**, 610. Oberflächenspannung: HEW., W. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1043,310 Cal. (ST., RO., HER.). Nimmt bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak auf; die absorbierte Menge beträgt ungefähr 1 Mol.-Gew. (HANTZSCH, *B.* **40**, 3800). — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 10—20° 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester (RE.). Beim Stehen mit alkal. Hydroxylaminlösung tritt nur Verseifung ein (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1275). Verhalten gegen α-Bromfettsäureester: BISCHOFF, *B.* **33**, 1404. — $NaC_9H_9O_3$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (G.).

4-Methoxy-benzoesäure-äthylester, Anissäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoh. Lösung von Anissäure mit Chlorwasserstoff (CAHOURS, *A.* **56**, 310). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 7° (PERKIN, *Soc.* **55**, 551; **69**, 1176). Kp: 250—255° (C., *A.* **56**, 310); Kp_{760}: 269—270° (korr.) (P., *Soc.* **55**, 551; **69**, 1176). D_4^4: 1,1185; D_{15}^{15}: 1,1094; D_{25}^{25}: 1,1028 (P., *Soc.* **69**, 1176). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (C., *A.* **56**, 310). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1128, 1136, 1238. — Gibt bei der Behandlung mit Ammoniak Anissäure-amid (C., *A.* **70**, 47).

4-Äthoxy-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Ätzkali und 2 Mol.-Gew. Äthyljodid bei 120° im geschlossenen Rohr (LADENBURG, FITZ, *A.* **141**, 253). — Öl. Kp: 274—275° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 321), 275° (L., F.); Kp_{14}: 148—149° (B., T.). D^{21}: 1,076 (B., T.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (L., F.). — Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid p-Isopropenyl-phenetol (Bd. VI, S. 573), neben einem Dimeren desselben vom Schmelzpunkt 74° (B., T.).

4-[β-Brom-äthoxy]-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_3Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Schmilzt bei etwa 76° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 213593; *C.* **1909 II**, 1097).

4-Allyloxy-benzoesäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-benzoesäure-äthylester mit alkoh. Kalilauge und Allyljodid auf 120—130° und Destillation des Reaktionsproduktes (SCICHILONE, *G.* **12**, 451). — Nadeln. F: 109°. Kp: 260°.

4-[β-Phenoxy-äthoxy]-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen des Kaliumsalzes des 4-Oxy-benzoesäure-äthylesters und des [β-Brom-äthyl]-phenyl-äthers in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade unter Rückfluß (WAGNER, *J. pr.* [2] **27**, 227). — Blättchen (aus Alkohol). F: 81°.

4-[β-(2-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{17}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. des Kaliumsalzes des 4-Oxy-benzoesäure-äthylesters mit 1 Mol.-Gew. [β-Brom-äthyl]-[2-nitro-phenyl]-äther auf dem Wasserbade unter Rückfluß (WAGNER, *J. pr.* [2] **27**, 222). — Weingelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — Liefert mit wäßr. Ammoniak bei 140° o-Nitro-anilin.

4-[β-(4-Nitro-phenoxy)-äthoxy]-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{17}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen des Kaliumsalzes des 4-Oxy-benzoesäure-äthylesters und des [β-Brom-äthyl]-[4-nitro-phenyl]-äthers in Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluß (WAGNER, *J. pr.* [2] **27**, 224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak auf 130° p-Nitro-anilin.

4-Benzoyloxy-benzoesäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches von Benzoylchlorid mit 4-Oxy-benzoesäure-äthylester in CS_2 mit $AlCl_3$ (LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 275). Durch Schütteln der Lösung von 4-Oxy-benzoesäure-äthylester in Natronlauge mit Benzoylchlorid (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3364). — Krystalle (aus Äther). F: 89° (LI., S.), 94° (LA.-C., LÖ.). Kp: 358—360° (LA.-C., LÖ.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (LI., S.), unlöslich in Wasser (LA.-C., LÖ.).

Phthalyl-bis-[4-oxy-benzoesäure-äthylester] $C_{26}H_{22}O_8 = C_6H_4(CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phthalylchlorid und 4-Oxy-benzoesäure-äthylester in Gegenwart von $AlCl_3$ (LIMPRICHT, SAAR, *A.* **303**, 276). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, kaum löslich in Petroläther.

[(α-Phenoxy-propionsäure)-p-carbonsäure]-diäthylester, [Phenyläthermilchsäure-p-carbonsäure]-diäthylester, [4-Oxy-benzoesäure-äthylester]-O-α-propionsäureäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4-Oxy-benzoesäure-äthylesters und α-Brom-propionsäure-äthylester beim Kochen (BISCHOFF, *B.* **33**, 1406). — Dickes Öl. Kp_{20}: 210—215°.

4-Oxy-benzoesäure-propylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 4-Oxy-benzoesäure in Propylalkohol (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] **36**, 368). — Prismen (aus Äther). F: 96,2°. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1201,117 Cal.

4-Oxy-benzoesäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ oder **4-Oxy-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester** $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gesättigte Lösung von 4-Oxy-benzoesäure in Glycerin bei 70—75° (GÖTTIG, *B.* **25**, 811). — Krystallwarzen. F: 74—76°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien in 4-oxy-benzoesaures Alkali und Epichlorhydrin gespalten.

4-Methoxy-benzoesäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester, Anissäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ oder **4-Methoxy-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester, Anissäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester** $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Beim Sättigen eines Gemisches aus Anissäure und Glycerin mit Chlorwasserstoff im Wasserbade (FRITSCH, *B.* **24**, 776; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 981) oder Kochsalzbade (GÖTTIG, *B.* **27**, 1602). — Schuppen (aus Alkohol). F: 74—76° (G.), 81° (FR.). Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich (G.).

4-Methoxy-benzoesäure-[ε-brom-amyl]-ester, Anissäure-[ε-brom-amyl]-ester $C_{13}H_{17}O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CH_2Br$. *B.* Aus α.ε-Dibrom-pentan und anissaurem Natrium (MERCK, D. R. P. 192035; *C.* **1908** I, 780). — Kp_3: 215—217°. In Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigten CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 85, 86, daß die hier aufgeführte Verbindung von SCICHILONE nicht die ihr zugeschriebene Konstitution besitzt.

4-Oxy-benzoesäure-phenylester $C_{13}H_{10}O_3$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* In kleiner Menge neben anderen Produkten bei der Destillation von 4-Oxy-benzoesäure (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 214). Aus 4-Oxy-benzoesäure und Phenol bezw. deren Natriumsalzen in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137). — Tafeln (aus $CHCl_3$). F: 176° (KL.; v. N., Ch. F. v. H.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (KL.). — Wird durch Alkalien schon in der Kälte rasch verseift (KL.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkoh. Lösung wird Phenol und 4-Oxy-benzoesäure-äthylester gebildet (KL.). Liefert mit Essigsäureanhydrid in der Wärme 4-Acetoxy-benzoesäure-phenylester (s. u.) (KL.).

4-Methoxy-benzoesäure-phenylester, Anissäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anissäure und Phenol bezw. deren Natriumsalzen in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137). — F: 75—76°.

4-Äthoxy-benzoesäure-phenylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Anissäure-phenylester (s. o.). — F: 110° (N., Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137).

4-Phenoxy-benzoesäure-phenylester, Diphenyläther-carbonsäure-(4)-phenylester $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von „p-Oxybenzid" $(C_7H_4O_2)_x$ (S. 154) im Kohlensäurestrome (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 199). — Fettglänzende Schuppen (aus 30°/₀igem Alkohol). F: 73—78°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali oder durch 1-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in 4-Phenoxy-benzoesäure und Phenol gespalten.

4-Acetoxy-benzoesäure-phenylester $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure-phenylester (s. o.) und Essigsäureanhydrid in der Wärme (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 215). — Blättchen (aus Alkohol). F: 84°. Löslich in Äther und $CHCl_3$.

4-Oxy-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacol-[4-oxy-benzoat] $C_{14}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und Guajacol durch wasserentziehende Mittel (NENCKI, Ch. F. v. H., D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830). — F: 143°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

4-Methoxy-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacolanisat $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anissäure und Guajacol durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830). — F: 85—86°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

4-Äthoxy-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacol-[4-äthoxy-benzoat] $C_{16}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Guajacol-anisat. — F: 97°; löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830).

4-Oxy-benzoesäure-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosol-[4-oxy-benzoat] $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure und Kreosol (Bd. VI, S. 878) durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830). — F: 170°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

4-Methoxy-benzoesäure-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosolanisat $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anissäure und Kreosol durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830). — F: 91—92°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

4-Äthoxy-benzoesäure-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosol-[4-äthoxy-benzoat] $C_{17}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Kreosolanisat. — F: 119—120°; löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830).

Glycerintrianisat, Trianisin $C_{27}H_{26}O_9 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Anissäure und Glycerin erhaltenen Ester $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_3H_5Cl_2$ (S. 160) und 2 Mol.-Gew. anissaurem Natrium bei 180—200° (FRITSCH, *B.* **24**, 779; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 982). — Nadeln (aus Äther). F: 103,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und CS_2.

Anisoylbenzhydroximsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers (Bd. IX, S. 302) und Anisoylchlorid in Petroläther (LOSSEN, PIEPER, *A.* **217**, 10). — Krystalle (aus Äther).

Triklin pinakoidal (RINNE, *A.* **217**, 10; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 237). F: 64°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt bei der Destillation in Anissäureäthylester und Phenylisocyanat. Zerfällt beim Erhitzen mit höchst konz. Kalilauge in Anissäure und Benzhydroxamsäureäthyläther. Dieselbe Zerlegung erfolgt durch verd. Salzsäure (D: 1,02) bei Zimmertemperatur, während mit konz. Salzsäure (D: 1,12) bei 100° Spaltung in Anissäure, Benzoesäure und O-Äthyl-hydroxylamin (Bd. I, S. 336) erfolgt.

Anisoylbenzhydroximsäure-benzoat, Dibenzhydroximsäure-anisat, Dibenzanishydroxylamin $C_{22}H_{17}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in zwei Formen (α- und β-Form) beim Behandeln des trocknen Silbersalzes der Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303) mit Anisoylchlorid in Benzin (LOSSEN, *A.* **186**, 4, 21).

a) α-Form. Nadeln oder Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (*Groth, Ch. Kr.* **5**, 329). F: 110—110,5°. — Wird von Salzsäure (D: 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Dibenzhydroxamsäure. Mit alkoh. Kali entstehen Benzoesäure und Benzanishydroxamsäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (S. 169). Zerfall beim Erhitzen: L., *A.* **186**, 25.

b) β-Form (vielleicht nicht einheitlich). Krystalle. F: 109—110°. — Wird von Salzsäure (D: 1,05) nicht merklich angegriffen, von Salzsäure (D: 1,14) allmählich in Anissäure, Benzoesäure und Hydroxylamin zerlegt, doch wird daneben etwas Dibenzhydroxamsäure gebildet. Mit alkoh. Kali entsteht Benzanishydroxamsäure.

Anisoyl-p-tolhydroximsäure-benzoat, p-Tolbenzanishydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Säulen und Tafeln (aus Alkohol-Äther). Monoklin prismatisch (TIETZE, *C.* **1898** II, 1080; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 336). F: 142°.

4-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenyl]-ester, [p-Oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{14}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 4-Oxy-benzoesäure im offenen Gefäß auf ca. 300°, bis etwa 15% Gewichtsverlust eingetreten ist; den zurückbleibenden Kuchen kocht man erst mit Chloroform, dann mit Wasser und schließlich mit 50%igem Alkohol aus; die alkoh. Lösung wird abdestilliert und der ausgeschiedene 4-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenyl]-ester aus 30%igem Alkohol umkrystallisiert, unter Entfernung des darin schwer Löslichen (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 194, 208). Aus 4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoesäure-[4-carboxy-phenyl]-ester (s. u.), gelöst in Aceton durch n-Ammoniak (3 Mol.-Gew.) (E. FISCHER, *B.* **42**, 217). — Prismen (aus 30 Tln. Aceton durch Wasser). Schmilzt beim raschen Erhitzen nach vorheriger Sinterung gegen 270° zu einer Flüssigkeit, die sich unter schwacher Gasentwicklung an der Oberfläche braun färbt (E. F.). Leicht löslich in Alkohol (K.; E. F.), Äther (K.), Essigester, Aceton, sehr wenig in heißem Chloroform, Benzol, kaum in kochendem Wasser (K.), fast unlöslich in Ligroin (E. F.). Löst sich leicht in Alkalien, geht dabei aber bald in 4-Oxy-benzoesäure über (K.). — Das Natriumsalz zerfällt beim Kochen mit wenig Wasser in 4-oxy-benzoesaures Natrium und freies Natron unter Abscheidung eines Krystallpulvers der Zusammensetzung $NaC_{56}H_{33}O_{17}$ (bei 130°), das sich durch Kochen mit Natron nur schwer in 4-oxy-benzoesaures Natrium überführen läßt (K.). — $NaC_{14}H_9O_5$ (bei 130°). Leicht lösliche Blättchen (K.). — $Ba(C_{14}H_9O_5)_2$. Undeutlich krystallinische Masse (K.). — $Ba(C_{14}H_9O_5)_2 + x H_2O$. Blättchen (K.).

4-Acetoxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenyl]-ester, Acetyl-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{16}H_{12}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der [p-Oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] mit Essigsäureanhydrid (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 210). — Blättchen (aus Eisessig). F: 216,5°. Etwas löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, leicht in Alkalien.

4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoesäure-[4-carboxy-phenyl]-ester, Carbomethoxy-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{16}H_{12}O_7 = CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt unter guter Kühlung 4-Oxy-benzoesäure mit 4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid (S. 163) in Äther in Gegenwart von NaOH (E. FISCHER, *B.* **42**, 216). — Nadeln (aus heißem Essigester). Schmilzt bei 216—217° (korr.) unter schwacher Gasentwicklung. Ziemlich schwer löslich in heißem Aceton und Essigester, schwer in heißem Benzol und Alkohol, sehr wenig in Äther und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther; ziemlich schwer löslich in kalten verd. Alkalien. — Gibt bei der Behandlung mit verd. Ammoniak 4-Oxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenyl]-ester.

Di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{21}H_{14}O_7 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt p-Oxy-benzoesäure im offenen Gefäß auf 300—350° und extrahiert den zurückbleibenden Kuchen mit siedendem absol. Alkohol; die erhaltene Lösung wird abdestilliert, der Rückstand mit Chloroform ausgekocht und das Ungelöste wiederholt aus 75 Tln. kochendem absol. Alkohol umgelöst (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 206). — Pulver. F: 280°. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, schwer löslich in Äther, löslich in 75 Tln. kochendem und 220 Tln. kaltem absol. Alkohol; leicht löslich in verd. Natronlauge, Soda und Ammoniak. — Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert, wandelt sich aber beim Stehen der

alkal. Lösung in p-Oxy-benzoesäure um. Liefert bei der Esterifizierung p-Oxybenzoesäureester. Versetzt man eine Lösung in kochendem absol. Alkohol mit dem gleichen Volumen Wasser und neutralisiert mit Soda, so scheidet sich das Salz $NaC_{28}H_{17}O_9$ (bei 130°) ab, während in der Lösung das Natriumsalz der [p-Oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] (S. 162) enthalten ist. — $NaC_{21}H_{13}O_7$ (bei 130°). *B.* Scheidet sich in Nadeln ab, wenn man zu der mit Wasser angerührten Di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] Natronlauge bis zur Lösung hinzufügt.

Acetyl-di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{23}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Di-[p-oxy-benzoyl]-[p-oxy-benzoesäure] mit Essigsäureanhydrid bis nahe zum Sieden (KLEPL, *J. pr.* [2] **28**, 208). — Nadeln (aus Eisessig). F: 230°. Unlöslich in $CHCl_3$; leicht löslich in Alkalien.

[4-Methoxy-benzoesäure]-anhydrid, Anissäureanhydrid $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Beim Erwärmen des getrockneten Natriumsalzes der Anissäure mit Phosphoroxychlorid (PISANI, *C. r.* **44**, 837; *A.* **102**, 284). — Nadeln (aus Äther). F: 99°. Destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Kalilauge und Ammoniak. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser Anissäure.

4-Methoxy-benzoesäure-[β-amino-äthyl]-ester, Anissäure-[β-amino-äthyl]-ester $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch 3—4-maliges Eindampfen von 5 g N-[β-Brom-äthyl]-anisamid (S. 165) mit 50 ccm Wasser; die freie Base erhält man durch Versetzen des Hydrobromids mit Kalilauge (REHLÄNDER, *B.* **27**, 2158). — Blättchen (aus Ligroin). F: 52°. — $C_{10}H_{13}O_3N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200°. — Pikrat $C_{10}H_{13}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. F: 173°. — Chloroplatinat. F: 217°. Schwer löslich.

4-Methoxy-benzoesäure-[β-amino-propyl]-ester, Anissäure-[β-amino-propyl]-ester $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch 3—4-maliges Eindampfen von 5 g N-[β-Brom-propyl]-anisamid (S. 165) mit 50 ccm Wasser; die freie Base erhält man durch Versetzen des Hydrobromids mit Kalilauge (R., *B.* **27**, 2159). — $C_{11}H_{15}O_3N + HBr$. Nadeln. F: 164—167°. — Pikrat $C_{11}H_{15}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. F: 189°. — $2C_{11}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. F: 213° (Zers.).

4-Methoxy-benzoesäure-[γ-amino-propyl]-ester, Anissäure-[γ-amino-propyl]-ester $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch 3—4-maliges Eindampfen von 5 g N-[γ-Brom-propyl]-anisamid (S. 165) mit 50 ccm Wasser; die freie Base erhält man aus dem Hydrobromid durch Versetzen mit Kalilauge (R., *B.* **27**, 2158). — $C_{11}H_{15}O_3N + HBr$ Krystalle (aus Alkohol). F: 95—97°. — Pikrat $C_{11}H_{15}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. F: 161—162°. — $2C_{11}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. F: 205°.

Dianisoylperoxyd $C_{16}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man gibt eine Lösung von 10 g Anisoylchlorid in Aceton unter Rühren bei 0° tropfenweise in ein Gemisch von 60 ccm 3%igem H_2O_2 und 5 g Pyridin und läßt 12 Stdn. stehen (VANINO, UHLFELDER, *B.* **37**, 3624). — Krystalle (aus Essigester). F: 128°. Schwer löslich in Petroläther. — Verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech, ist aber beständig gegen Druck und Schlag. Mit konz. Schwefelsäure tritt Verpuffung unter gleichzeitiger Grünfärbung ein.

4-Methoxy-benzoylchlorid, Anisoylchlorid $C_8H_7O_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Anissäure und PCl_5 (CAHOURS, *A. ch.* [3] **23**, 351; *A.* **70**, 47; LOSSEN, *A.* **175**, 284 Anm.). Durch Einw. von $SOCl_2$ auf Anissäure (H. MEYER, *M.* **22**, 428). — *Darst.* Aus äquivalenten Mengen Anissäure, fein gepulvert und im Vakuum getrocknet, und PCl_5 (SCHOONJANS, *C*) **1897 II**, 616). — Nadeln. F: 22° (SCH.), 24° (H. M.). Kp_{14}: 145°; Kp_{35}: 160—164° (SCH.); Kp: 262—263° (schwache Zers.) (ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2814). — Liefert in Acetonlösung mit einem Gemisch von 3%igem H_2O_2 und Pyridin Dianisoylperoxyd (VANINO, UHLFELDER, *B.* **37**, 3624). Kondensiert sich mit Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ zu 4-Methoxy-benzophenon (Bd. VIII, 159) (U., G.), mit Veratrol analog zu 3.4.4′-Trimethoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 422), mit Phloroglucintrimethyläther zu 2.4.6.4′-Tetramethoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 496) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4024, 4026).

4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid, [4-Oxy-benzoylchlorid]-O-[carbonsäure-methylester] $C_9H_7O_4Cl = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoesäure und PCl_5 (E. FISCHER, *B.* **41**, 2878). — Nadeln (aus hochsiedendem Ligroin). F: 82—83° (korr.); destilliert unzersetzt unter 10—15 mm Druck; sehr leicht

löslich in organischen Lösungsmitteln (E. F., *B.* **41**, 2878). — Gibt beim Kochen mit Benzol, trocknem Schwefelkohlenstoff und $AlCl_3$ [4-Oxy-benzophenon]-O-carbonsäuremethylester (Bd. VIII, S. 160) (E. F., *B.* **42**, 1017).

Phosphorsäure-[4-chlorformyl-phenylester]-dichlorid, [4-Chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid $C_7H_4O_3Cl_3P = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. entwässerter 4-Oxy-benzoesäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 (R. Anschütz, Moore, *A.* **239**, 343). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{13-14}: 176°. D_4^{20}: 1,54219. Siedet bei langsamer Destillation an der Luft bei 325—330°, dabei teilweise in $POCl_3$ und 4-Chlor-benzoylchlorid zerfallend. — Wird von Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure-mono-[4-carboxy-phenylester] (S. 158) zerlegt. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170—180° 4-Chlor-benzoylchlorid und 4-Chlor-benzotrichlorid.

4-Oxy-benzamid $C_7H_7O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 10 g 4-Oxy-benzoesäure-äthylester mit 35 g 33%igem wäßr. Ammoniak 10 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 130° (Hartmann, *J. pr.* [2] **16**, 50). — Nadeln (aus Wasser) mit $1H_2O$. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 162°; fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser (Ha.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung 4-Oxy-benzylalkohol (Hutchinson, *Soc.* **57**, 957; *B.* **24**, 175). Gibt bei Behandlung mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Bariumhypobromit + 2 Mol.-Gew. Bariumhydroxyd 2.6-Dibrom-4-amino-phenol (Syst. No. 1852) (van Dam, *R.* **18**, 417). — $C_7H_7O_2N + 2HCl$. *B.* Durch Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff über das Amid (Ha.). F: 205—206°; löst sich in Wasser, wird aber durch Erwärmen mit Wasser unter Rückbildung des Amids zersetzt (Ha.). — $NaC_7H_6O_2N$. *B.* Aus der alkoh. Lösung des Amids durch wäßr. Natronlauge (Ha.). Niederschlag. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; wird durch CO_2 zerlegt (Ha.).

N-Oxymethyl-4-oxy-benzamid, N-Methylol-4-oxy-benzamid $C_8H_9O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-benzamid und Formaldehyd in Kaliumcarbonatlösung (Einhorn, D. R. P. 157355; *C.* **1905** I, 57). — F: 155°. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

4-Oxy-benzaminoessigsäure, [4-Oxy-benzoyl]-glycin, 4-Oxy-hippursäure $C_9H_9O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht beim Verfüttern von 4-Oxy-benzoesäure an Hunde und findet sich dann in deren Harn (Baumann, Herter, *H.* **1**, 260). Tritt auch im menschlichen Harn auf nach dem Genuß von hydro-p-cumarsaurem Natrium (Schotten, *H.* **7**, 26). Aus Carbomethoxy-[p-oxy-benzoyl]-glycin-äthylester (S. 167) und n-Natronlauge (E. Fischer, *B.* **41**, 2880). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt gegen 238° (240° korr.) (Zers.) (E. F.), gegen 228° (Zers.) (Sch.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform (E. F.). — Zerfällt beim Kochen mit konzentrierter (nicht mit verdünnter) Salzsäure in Glycin und 4-Oxy-benzoesäure (B., H.). Bromwasser erzeugt erst nach einiger Zeit einen Niederschlag (B., H.). Die wäßr. Lösung gibt mit Millons Reagens Rotfärbung (E. F.).

4-Methoxy-benzamid, Anisamid $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) auf Anisol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ (Gattermann, *A.* **244**, 62) oder durch gleichzeitiges Einleiten von Cyansäuredämpfen und Chlorwasserstoff in ein erwärmtes Gemisch von Anisol und $AlCl_3$ (G., Rossolymo, *B.* **23**, 1197). Aus Anisaldehyd durch Natriumamid in Äther, neben Anisalkohol und NH_3 (Haller, Bauer, *A. ch.* [8] **16**, 152). Aus Anisoylchlorid und Ammoniak (Cahours, *A.* **70**, 47) oder Ammoniumcarbonat (Ruhemann, *Soc.* **95**, 1608). Beim Kochen von Anissäurenitril mit sehr verd. Natronlauge (Bamberger, Pemsel, *B.* **36**, 370). Durch Erhitzen von 4-Methoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 159) mit Natriumamid in Gegenwart eines nicht völlig trocknen neutralen Lösungsmittels und nachfolgende Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser neben Benzamid (Ha., Bau., *C. r.* **147**, 826; *A. ch.* [8] **16**, 149). Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf N-Carbaminyl-isoanisaldoxim (Syst. No. 4221) (Conduché, *A. ch.* [8] **13**, 28). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 161—162° (Tafel, Enoch, *B.* **23**, 105), 162—163° (G.), 166,5—167,5° (Bam., Pe., *B.* **36**, 371). Kp: 295° (Henry, *B.* **2**, 666). — Durch Einw. von Kaliumhypobromitlösung bei Gegenwart von überschüssigem Kali auf Anisamid erhält man p-Anisidin; behandelt man Anisamid mit Brom und methylalkoholischer Natriummethylatlösung unter Kühlung, so resultiert N-[4-Methoxy-phenyl]-N'-anisoylharnstoff (Syst. No. 1848) (van Dam, *R.* **18**, 419). Anisamid liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in 30%igem Alkohol Anisil (Bd. VIII, S. 428), neben anderen Produkten, in warmer, wäßriger, stets sauer gehaltener Lösung vorzugsweise Anisalkohol (Hutchinson, *B.* **24**, 177). Gibt beim Behandeln mit PCl_5 Anissäurenitril (Henry). Liefert beim Kochen

mit wäßr. Kalilauge Anissäure (G.). Geschwindigkeit der Verseifung mit Barytwasser und mit Salzsäure: REID, *Am.* **24**, 400, 410. Die bei der Einw. von Natrium auf das Amid in absol. Äther entstehende Natriumverbindung des Anisamids kondensiert sich in siedendem Benzol mit Phenylpropiolsäureester zu 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrolin (Syst. No. 3240) (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 1607). Physiologische Wirkung des Anisamids: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 459.

$C_8H_9O_2N + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 130° in HCl und Anisamid; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CON.). — $AgC_8H_8O_2N$. Niederschlag (TA., EN., *B.* **23**, 105).

N-[β-Brom-äthyl]-4-methoxy-benzamid, N-[β-Brom-äthyl]-anisamid $C_{10}H_{12}O_2NBr = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch 10 Minuten langes Schütteln von 10 g Anisoylchlorid mit 12 g bromwasserstoffsaurem β-Brom-äthylamin und 40 ccm 12%iger Natronlauge bei höchstens 30° (REHLÄNDER, *B.* **27**, 2154). — Nadeln (aus Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Benzol und Essigester, unlöslich in kaltem Wasser. — Wird von alkoh. Kali in HBr und 2-[4-Methoxy-phenyl]-oxazolin (Syst. No. 4222) zerlegt. Geht bei wiederholtem Abdampfen mit Wasser in das Hydrobromid des Anissäure-[β-amino-äthyl]-esters (S. 163) über.

N-[β-Brom-propyl]-4-methoxy-benzamid, N-[β-Brom-propyl]-anisamid $C_{11}H_{14}O_2NBr = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Anisoylchlorid mit bromwasserstoffsaurem β-Brom-propylamin und Natronlauge bei höchstens 30° (R., *B.* **27**, 2155). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Benzol und Essigester, unlöslich in kaltem Wasser. — Geht bei 3—4-maligem Eindampfen mit Wasser in das Hydrobromid des Anissäure-[β-amino-propyl]-esters (S. 163) über.

N-[γ-Brom-propyl]-4-methoxy-benzamid, N-[γ-Brom-propyl]-anisamid $C_{11}H_{14}O_2NBr = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Schütteln von Anisoylchlorid mit bromwasserstoffsaurem γ-Brom-propylamin und Natronlauge bei höchstens 30° (R., *B.* **27**, 2155). — Nadeln (aus Ligroin). F: 77,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin und Essigester, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert bei 3—4-maligem Eindampfen mit Wasser das Hydrobromid des Anissäure-[γ-amino-propyl]-esters (S. 163).

N-Oxymethyl-4-methoxy-benzamid, N-Methylol-anisamid $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. Die nicht näher beschriebene Verbindung gibt beim Kochen ihrer alkoh. Lösung mit verd. Salzsäure Bis-anisoylamino-methan (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4099).

[4-Methoxy-benzamino]-methylschweflige Säure, anisoylaminomethylschweflige Säure $C_9H_{11}O_5NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2(SO_3H)$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Anisamid mit überschüssigem Formaldehyddisulfit im geschlossenen Rohr auf 200° (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4098). — $NaC_9H_{10}O_5NS + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

Methylen-bis-anisamid, Bis-anisoylamino-methan $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH)_2CH_2$. *B.* Durch Umsetzung des Natriumsalzes der anisoylaminomethylschwefligen Säure mit PCl_5 und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (KNOEVENAGEL, LEBACH, *B.* **37**, 4099). Aus N-Methylol-anisamid durch Kochen der alkoh. Lösung mit verd. Salzsäure (K., L.). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 206—207,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser.

4-Methoxy-benzaminoacetaldehyd, Anisoylaminoacetaldehyd, 4-Methoxy-hippuraldehyd $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 3-stdg. Stehen von 1 Tl. N-Acetalyl-anisamid, gelöst in 6 Tln. Salzsäure (D: 1,19), bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* **27**, 3099). — Amorph. — $C_{10}H_{11}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Eisessig + Äther). Schmilzt gegen 128° unter Zersetzung.

4-Methoxy-benzaminoacetaldehyd-diäthylacetal, N-Acetalyl-anisamid $C_{14}H_{21}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei allmählichem Eintragen von 20 g Anisoylchlorid, gelöst in 100 ccm Äther, in eine Lösung von 30 g Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) in 200 ccm Äther in der Kälte (H., *B.* **27**, 3099). — Nadeln. F: 60—61°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Aceton, Chloroform, Benzol, fast unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin.

4-Methoxy-benzaminoacetaldoxim, Anisoylaminoacetaldoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Aus der konz. wäßr. Lösung des salzsauren 4-Methoxy-benzaminoacetaldehyds und salzsaurem Hydroxylamin (H., *B.* **27**, 3100). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 163°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in kaltem Wasser, Benzol, noch schwerer in Äther.

Propyl-[δ-anisoylamino-butyl]-keton $C_{15}H_{23}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer alkal. Lösung von γ-Conicein (Syst. No. 3047) mit Anissäurechlorid (v. Braun, Steindorff, *B.* **38**, 3098). — Krystallpulver (aus Äther). F: 80°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in warmem Äther. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° γ-Conicein zurück.

Oxim $C_{16}H_{24}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus Methylalkohol). F: 123°; sehr wenig löslich in Äther (v. B., St., *B.* **38**, 3099).

Semicarbazon $C_{17}H_{26}O_3N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot [CH_2]_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyl-[δ-anisoylamino-butyl]-keton und salzsaurem Semicarbazid in Alkohol unter Zusatz von Essigsäure (v. B., St., *B.* **38**, 3098). — Schmilzt (aus Alkohol durch Äther oder Wasser gefällt) bei 144°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N-Äthyl-N'-[4-methoxy-benzoyl]-harnstoff, N-Äthyl-N'-anisoyl-harnstoff $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Entschwefeln von N-Äthyl-N'-anisoyl-thioharnstoff mit $AgNO_3$ (Dixon, *Soc.* **75**, 387). — Rautenförmige Krystalle. F: 146—147° (korr.).

N.N'-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-harnstoff, N.N'-Dianisoyl-harnstoff $C_{17}H_{16}O_5N_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH]_2CO$. *B.* Aus S-Methyl-N.N'-bis-[4-methoxy-benzoyl]-isothioharnstoff beim Kochen mit Salzsäure (Johnson, Jamieson, *Am.* **35**, 308). — F: 205—207° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Wasser und Essigsäure.

O-Äthyl-N-[4-methoxy-benzoyl]-isoharnstoff, O-Äthyl-N-anisoyl-isoharnstoff $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des N-Anisoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylesters durch folgeweise Behandlung mit Äthyljodid und NH_3 (Dixon, *Soc.* **75**, 385). — Prismen (aus Petroläther). F: 69—70°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol.

N-[4-Methoxy-benzoyl]-monothiocarbamidsäure-O-äthylester, N-Anisoyl-monothiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Anisoylthiocarbimid — bereitet aus Anisoylchlorid und Bleirhodanid — in Benzol mit überschüssigem absol. Alkohol (D., *Soc.* **75**, 385). — Nadeln (aus Petroläther). F: 70—71°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, CS_2 und wäßr. Kali. — Kaliumsalz. Schmilzt bei 222° (unkorr.) unter Aufbrausen.

N-[4-Methoxy-benzoyl]-thioharnstoff, N-Anisoyl-thioharnstoff $C_9H_{10}O_2N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Vermischen von Anisoylthiocarbimid — bereitet aus Anisoylchlorid und Bleirhodanid — in Benzol mit alkoh. Ammoniak (D., *Soc.* **75**, 386). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216—217° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, ziemlich schwer in kochendem Alkohol.

N-Methyl-N'-[4-methoxy-benzoyl]-thioharnstoff, N-Methyl-N'-anisoyl-thioharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoylthiocarbimid und wäßr. Methylaminlösung (D., *Soc.* **75**, 387). — Prismen. F: 143—144° (korr.). Wenig löslich in Wasser.

N-Äthyl-N'-[4-methoxy-benzoyl]-thioharnstoff, N-Äthyl-N'-anisoyl-thioharnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anisoylthiocarbimid und Äthylamin (D., *Soc.* **75**, 387). — Prismen. F: 126,5—127,5° (korr.).

S-Methyl-N-[4-methoxy-benzoyl]-isothioharnstoff, S-Methyl-N-anisoyl-isothioharnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. der äquimolekularen Menge Anisoylchlorid und überschüssiger Kalilauge auf S-Methyl-isothioharnstoff-hydrojodid (Bd. III, S. 192) (Johnson, Jamieson, *Am.* **35**, 308). — Prismen (aus Benzol). F: 103—105°. Leicht löslich in Alkohol.

S-Methyl-N.N'-bis-[4-methoxy-benzoyl]-isothioharnstoff, S-Methyl-N.N'-dianisoyl-isothioharnstoff $C_{18}H_{18}O_4N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:C(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Anisoylchlorid und der berechneten Menge Kalilauge auf 1 Mol.-Gew. S-Methyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192) in wäßr. Lösung (Jo., Ja., *Am.* **35**, 308). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°. — Wird beim Kochen mit Salzsäure in Methylmercaptan und Dianisoylharnstoff gespalten.

4-Methoxy-benzaminoessigsäure, Anisoylglycin, 4-Methoxy-hippursäure, Anisursäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glycinsilber und Anisoylchlorid (Cahours, *A.* **109**, 32). Anissäure, innerlich genommen, geht in den Harn als Anisursäure über (Graebe, Schultzen, *A.* **142**, 348). — Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem (G., Sch.). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1135,7 Cal., bei konstantem Vol.: 1135,6 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] **53**, 358). — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Tafeln (aus heißem Wasser) (G., Sch.). — $Ca(C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (G., Sch.).

Äthylester $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Glycinäthylester und Anisoylchlorid in Benzol durch Erhitzen zum Sieden (FRANZEN, *B.* **42**, 2467). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

Dianisamid $C_{16}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$. *B.* Aus N-Anisoyl-anisamidin (S. 169) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **85**, 1540). — Nadeln (aus Benzol). F: 170°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol.

4-Äthoxy-benzamid $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) auf Phenetol in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* **244**, 61, 63) oder durch Einleiten von Cyansäuredämpfen und Chlorwasserstoff in ein erwärmtes Gemisch von Phenetol und $AlCl_3$ in CS_2 (G., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1197). Man behandelt 4-Äthoxy-benzonitril mit Alkohol und Chlorwasserstoff und zersetzt den erhaltenen — nicht näher beschriebenen — salzsauren 4-Äthoxy-benziminoäthyläther durch Erhitzen (PINNER, *B.* **23**, 2953). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 202° (G.), 206° (P.). — Schwer löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol (P.). — Wird durch Erhitzen mit alkoh. Kali zu 4-Äthoxy-benzoesäure verseift (G.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REID, *Am.* **24**, 401.

4-Propyloxy-benzamid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Propyl-phenyl-äther und Carbamidsäurechlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* **32**, 1120). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°.

Äthylenglykol-bis-[4-aminoformyl-phenyläther], Äthylenglykol-bis-[4-carbaminyl-phenyläther], O.O'-Äthylen-bis-[4-oxy-benzamid] $C_{16}H_{16}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Äthylenglykol-diphenyläther (Bd. VI, S. 146) und Carbamidsäurechlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* **244**, 70). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4-Benzoyloxy-benzamid $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-benzamid nach SCHOTTEN-BAUMANN (AUWERS, *B.* **40**, 3508). — Nadeln (aus Eisessig). F: 218—220°. Leicht löslich in Äther, ziemlich in Eisessig, sonst schwer löslich.

Carbomethoxy-[p-oxy-benzoyl]-glycin-äthylester $C_{13}H_{15}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Glycinäthylester in absol. Äther mit einer äther. Lösung von 4-[Carbomethoxy-oxy]-benzoylchlorid (E. FISCHER, *B.* **41**, 2879). — Blättchen (aus Äther), Nädelchen (aus Wasser). F: 63° (korr.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, Alkohol und Aceton, leicht in heißem Ligroin, schwer in heißem Wasser. — Gibt mit Natronlauge 4-Oxy-hippursäure.

4-Methoxy-benziminomethyläther, Anisiminomethyläther $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Einw. von HCl auf eine Lösung von Anissäurenitril und Methylalkohol in Äther; es liefert mit Kaliumdicarbonat den freien Äther (HILPERT, *Am.* **40**, 190). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$.

N-Chlor-4-methoxy-benziminomethyläther, N-Chlor-anisiminomethyläther $C_9H_{10}O_2NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NCl) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt 4-Methoxy-benziminomethyläther mit 2 Mol.-Gew. ClOH (HILPERT, *Am.* **40**, 190). — Gelbliches, scharf riechendes Öl.

4-Methoxy-benziminoäthyläther, Anisiminoäthyläther $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anisamidsilber mit überschüssigem Äthyljodid beim Erwärmen (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 106). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 30°. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Krystallmasse. Schmilzt bei 130°, dabei in Anisamid übergehend. Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 30° salzsaures Anisamidin (S. 168). — Dioxalat $C_{10}H_{13}O_2N + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 136°. Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

4-Oxy-benzonitril, 4-Cyan-phenol $C_7H_5ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-phenol durch Austausch von NH_2 gegen CN (AHRENS, *B.* **20**, 2954). Bei der Destillation eines Gemenges von 5 Tln. des Ammoniumsalzes der 4-Oxy-benzoesäure mit 2 Tln. P_2O_5 im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, neben Phenol (HARTMANN, *J. pr.* [2] **16**, 54). — Blättchen (aus Wasser). Rhombisch (REUSCH, *J. pr.* [2] **16**, 55). F: 113° (HAR.). Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform (HAR.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 342, in p-Dibrombenzol, p-Chlor-brombenzol, p-Dichlor-benzol: AU., *Ph. Ch.* **30**, 330, 332, 334. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: $3{,}0 \times 10^{-8}$, bei 25°: $6{,}1 \times 10^{-8}$, bei 35°: $8{,}1 \times 10^{-8}$ (HANTZSCH, *B.* **32**, 3070). — $NaC_7H_4ON + 3H_2O$ (?). Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (HAR.).

4-Methoxy-benzonitril, Anissäurenitril, 4-Cyan-anisol $C_8H_7ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus Anisol und Knallquecksilber durch Behandlung mit einer Mischung von sublimiertem $AlCl_3$, krystallwasserhaltigem $AlCl_3$ und $Al(OH)_3$, neben Anisaldehyd, 2-Methoxy-benzaldoxim und Anisaldoxim (SCHOLL, HILGERS, *B.* **36**, 648). Neben 4-Brom-anisol durch Erwärmen von Anisol mit Bromcyan und $AlCl_3$ (SCH., NÖRR, *B.* **33**, 1056). Bei der Destillation von Anis-anti-aldoxim (Bd. VIII, S. 76) mit PbO (BORSCHE, *B.* **39**, 2503). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von Anis-anti-aldoxim mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid auf 115° (MILLER, *B.* **22**, 2791). Aus Anis-anti-aldoxim durch Behandlung mit einem mit HCl gesättigten Gemisch aus Eisessig und 7% Essigsäureanhydrid (BECKMANN, *B.* **23**, 1691), in gleicher Weise aus Anis-syn-aldoxim (BE., *B.* **23**, 1692). Aus Anis-syn-aldoxim-acetat durch Einw. von Soda oder durch Stehen mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* **24**, 41). Beim Stehen eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisches von Anis-anti-aldoxim-benzoat (Bd. IX, S. 296) und Äther (MINUNNI, VASSALLO, *G.* **26** I, 461). Beim Erhitzen von N-Carbaminyl-isoanisaldoxim (Syst. No. 4221) auf 135—140°, neben Anis-anti-aldoxim und Cyansäure (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 27). Aus N-Carbaminyl-isoanisaldoxim und wäßr. Salzsäure neben CO_2 und NH_4Cl (COND.). Aus 10 g 4-Nitro-benzonitril durch 8-stdg. Erhitzen mit 90 ccm einer 19,4 g Natrium im Liter enthaltenden Lösung von Natriummethylat (REINDERS, RINGER, *R.* **18**, 327; HENRY, *R.* **18**, 466). Durch 15 Minuten langes Sieden von 20 g Anissäure mit 25 g Rhodanblei (REHLÄNDER, *B.* **27**, 2159; LOSSEN, *A.* **298**, 107 Anm.). Bei der Destillation molekularer Mengen Anisamid und PCl_5 bei 250—255° (HENRY, *B.* **2**, 667). Beim Kochen von 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1402) mit Hydroxylamin (GARELLI, *G.* **20**, 699). — Nadeln (aus heißem Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 59° (REI., RI.), 60° (HENRY, *C.* **1900 I**, 130), 59,5—60,5° (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 370), 61—62° (MILLER, *B.* **22**, 2791). $Kp_{18,5}$: 137,6°; Kp_{760}: 240,1° (REI., RI.); Kp_{765}: 256—257° (HE., *C.* **1900 I**, 130). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (HE., *B.* **2**, 667). Leicht löslich in organischen Solvenzien (REI., RI.). — Gibt bei 6—8-stdg. Erhitzen mit Hydroxylamin in verd.-alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf ca. 90° Anisamidoxim (S. 172) (MILLER). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniumsulfid im geschlossenen Rohr Thioanissäure-amid (S. 187) (REH.).

4-Äthoxy-benzonitril, 4-Cyan-phenetol $C_9H_9ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus Phenetol und Knallquecksilber durch Behandlung mit einer Mischung von sublimiertem $AlCl_3$, krystallwasserhaltigem $AlCl_3$ und $Al(OH)_3$, neben anderen Produkten (SCHOLL, KREMPER, *B.* **36**, 652). Aus p-Phenetidin durch Ersatz von NH_2 durch CN nach der SANDMEYERschen Methode (PINNER, *B.* **23**, 2953). Aus 4-Nitro-benzonitril durch 10-stdg. Erhitzen mit sehr verd. alkoh. Natriumäthylatlösung in geringer Ausbeute (REINDERS, RINGER, *R.* **18**, 328). — Nadeln oder Säulen. F: 57° (REI., RI.), 69°; Kp: 258° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (P.). — Liefert mit Alkohol und Chlorwasserstoff salzsauren 4-Äthoxy-benziminoäthyläther, der beim Erhitzen in 4-Äthoxy-benzamid übergeht (P.).

4-Benzyloxy-benzonitril $C_{14}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Cyan-phenols und Benzyljodid in Äther (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3041). Aus dem Natriumsalz des 4-Cyan-phenols und Benzylchlorid in Alkohol (AU., W.). Durch Kochen von 4-Benzyloxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 79) mit Essigsäureanhydrid (AU., W.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—94,5°. Leicht löslich.

4-Acetoxy-benzonitril $C_9H_7O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 4-Oxy-benzaldoxim und Destillation des Reaktionsproduktes (LACH, *B.* **17**, 1572). In geringer Ausbeute bei der trocknen Destillation der Diacetylverbindung des 4-Oxy-benzaldehydphenylhydrazons (Syst. No. 2009) neben Acetanilid (ANSELMINO, *B.* **36**, 3974). — Nadeln. F: 57° (L.; A.). Kp: 265—266° (L.).

4-Methoxy-benzamidin, Anisamidin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 1-stdg. Erwärmen von salzsaurem 4-Methoxy-benziminoäthyläther (S. 167) mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 30°; man versetzt die wäßr. Lösung zur Abscheidung des freien Amidins mit konz. Natronlauge (TAFEL, ENOCH, *B.* **23**, 107). Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von Anisaldehyd und N_4S_4 unter SO_2-Entwicklung, neben 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868) und einer Verbindung $C_{16}H_{15}O_3N_3S$ (Bd. VIII, S. 73) (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **85**, 1537). — Krystallmasse (aus viel Äther), Blättchen (aus Benzol). F: 112° (LOSSEN, *A.* **297**, 385 Anm.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (T., E.). — $C_8H_{10}ON_2 + HCl + H_2O$ (L., *A.* **297**, 384 Anm.). Beginnt bei 220° sich zu zersetzen (T., E.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (T., E.). — $2C_8H_{10}ON_2 + H_2SO_4$. Farblose Prismen oder Pyramiden (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 270°; unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (F., D.), schwer in kaltem Wasser (L.). — $C_8H_{10}ON_2 + HNO_3$. Nadeln. F: 181° (L.), 182—183° (F., D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser

und in Alkohol (L.). — $2\,C_8H_{10}ON_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser) (T., E.; F., D.). — Verbindung mit Acetylaceton $C_8H_{10}ON_2 + C_5H_8O_2$. *B.* Aus Anisamidin und Acetylaceton in Äther (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1529). Blättchen, die beim Erhitzen auf 140° in 4.6-Dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrimidin übergehen.

N-Anisoyl-anisamidin $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{16}H_{15}O_3N_3S$ (Bd. VIII, S. 73) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **85**, 1540). — Krystalle (aus Benzol). Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Verwandelt sich beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Dianisamid (S. 167). — $2\,C_{16}H_{16}O_3N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. F: 239° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

4-Äthoxy-benzamidin $C_9H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus salzsaurem 4-Äthoxy-benziminoäthyläther mit alkoh. Ammoniak (PINNER, *B.* **23**, 2954). — $C_9H_{12}ON_2 + HCl$. Säulen (aus Alkohol). F: 260°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Gibt mit Natronlauge 4-Äthoxy-benzamid.

Benzhydroxamsäure-anisat, O-Anisoyl-N-benzoyl-hydroxylamin, Benzanishydroxamsäure $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Benzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 301) mit Anisoylchlorid auf 100° (LOSSEN, *A.* **175**, 288). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 131—132° (L.). — Wird beim Erhitzen in CO_2, Anisanilid, Anissäure und Phenylisocyanat gespalten (PIESCHEL, *A.* **175**, 311). Zerfällt bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser in Anissäure und Benzhydroxamsäure; das Kaliumsalz spaltet sich beim Kochen mit Wasser in CO_2, Anissäure und Diphenylharnstoff (L.).

Methyl-benzhydroximsäure-anisat, Benzanishydroxamsäure-methyläther $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form, Methyl-synbenzhydroximsäure-anisat $C_{16}H_{15}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Methyl-synbenzhydroximsäure (Bd. IX, S. 310) in überschüssiger konz. Kalilauge mit 1 Mol.-Gew. Anisoylchlorid (WERNER, SUBAK, *B.* **29**, 1159). — Blättchen (aus Äther). F: 96—98°. Färbt sich beim Stehen blau.

b) Niedrigerschmelzende Form, Methyl-antibenzhydroximsäure-anisat $C_{16}H_{15}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N \\ CH_3\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Anisoylchlorid in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Methyl-antibenzhydroximsäure (Bd. IX, S. 309) in 1 Mol.-Gew. verd. Kalilauge (WERNER, SUBAK, *B.* **29**, 1156). — Krystalle (aus Äther). F: 55°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Äthyl-benzhydroximsäure-anisat, Benzanishydroxamsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$.

a) α-Form, Äthyl-synbenzhydroximsäure-anisat $C_{17}H_{17}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N \\ C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzanishydroxamsäure (s. o.) und Äthyljodid in Äther (LOSSEN, EISELER, *A.* **175**, 336). — Tafeln (aus Benzin + Äther). Monoklin prismatisch (BARNER, *A.* **217**, 3; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 234). F: 74° (L., PIEPER, *A.* **217**, 3). — Wird von Salzsäure in Äthylbenzoat, Anissäure und Hydroxylamin zerlegt (L., E.). Zerfällt beim Behandeln mit konz. Kalilauge in Anissäure und α-Äthylbenzhydroximsäure (Bd. IX, S. 312) (L., P.).

b) β-Form, Äthyl-antibenzhydroximsäure-anisat $C_{17}H_{17}O_4N = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N \\ C_2H_5\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α- oder von β-Äthylbenzhydroximsäure (Bd. IX, S. 311, 312) in wäßr. Alkalilauge mit Anisoylchlorid (LOSSEN, PIEPER, *A.* **217**, 4). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (BERTRAM, *A.* **217**, 5; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 234). F: 89° (L., P.). — Zerfällt bei der Destillation in Aldehyd, Anissäure und Benzonitril; wird von höchst konz. Kalilauge in Anissäure und β-Äthylbenzhydroximsäure gespalten (L., P.).

Benzoylbenzhydroximsäure-anisat (?), Benzanisbenzhydroxylamin $C_{22}H_{17}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (?).

a) α-Form. *B.* In vorwiegender Menge bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das trockne Silbersalz der Benzanishydroxamsäure, neben der β- und γ-Form (LOSSEN, *A.* **186**, 8). —

Säulen. Triklin pinakoidal (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 76; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 328). F: 113—114° (L.). — Bei der trocknen Destillation tritt Zerlegung in Phenylisocyanat und Benzoesäure-anissäure-anhydrid ein, das zum größten Teil völlig zerstört wird; zugleich werden kleine Mengen 4-Methoxy-phenylisocyanat und Benzoesäureanhydrid gebildet (L.). α-Benzanisbenzhydroxylamin zerfällt beim Erwärmen mit wäßr. Salzsäure (D: 1,05) auf 100° in Benzoesäure und Benzanishydroxamsäure; hinreichend konz. Salzsäure bewirkt Spaltung in Benzoesäure, Anissäure und Hydroxylamin (L.). Alkoh. Kalilauge bewirkt hauptsächlich Spaltung in Benzoesäure (resp. Benzoesäureäthylester) und Benzanishydroxamsäure; aber daneben treten auch Anissäure und Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303) auf (L.).

b) β-Form. *B.* s. o. bei der α-Form. — Prismen. Rhombisch (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 79; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 328). F: 124—125° (LOSSEN, *A.* **186**, 8). — Wird bei 3/4-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,05) auf 100° nicht angegriffen; rauchende Salzsäure bewirkt größtenteils totale Spaltung in Anissäure, Benzoesäure und Hydroxylamin; doch wird gleichzeitig etwas Benzanishydroxamsäure gebildet (L.). Mit alkoh. Kali tritt wesentlich Spaltung in Benzoesäure und Benzanishydroxamsäure ein.

c) γ-Form. *B.* s. o. bei der α-Form. — Tafeln. Monoklin prismatisch (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 80; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 329). F: 110° (?) (LOSSEN, *A.* **186**, 8). — Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure (D: 1,05) zum Teil in Benzoesäure und Benzanishydroxamsäure, während ein anderer Teil in die β-Form übergeht (L.).

p-Toluyl-benzhydroximsäure-anisat, Benzanistolhydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

a) α-Form. *B.* Neben der β-Form bei 14-tägigem Stehen des Silbersalzes der Benzanishydroxamsäure und p-Toluylchlorid in Petroläther; man trennt durch fraktioniertes Lösen und fraktionierte Krystallisation (ROGNER, Dissertation [Königsberg 1895], S. 9). — Monoklin prismatisch (TIETZE, *C.* **1898** II, 1080; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 333). F: 120—121° (R.). — Wandelt sich bei längerem Erhitzen mit Äther im geschlossenen Rohr auf 60—70° vollständig in die β-Form um (R.). Liefert beim 1-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,034) im Wasserbad auf 100° Benzanishydroxamsäure (R.).

b) β-Form. *B.* s. o. bei der α-Form. — Nadeln. Monoklin prismatisch (TIETZE, *C.* **1898** II, 1080; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 334). F: 127° (R.). — Geht beim Auflösen in warmem Äther und nachfolgenden Auskrystallisieren in die α-Form über (R.). Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,034) im Wasserbad auf 100° Benzanishydroxamsäure (R.).

Anisoylbenzhydroximsäure-anisat, Benzdianishydroxylamin $C_{23}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

a) α-Form. *B.* Neben der β-Form aus dem Silbersalz der Benzanishydroxamsäure und Anisoylchlorid (LOSSEN, *A.* **186**, 30). — Säulen. Triklin pinakoidal (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 99; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 332). F: 137,5—138,5° (L.). — Wird von Salzsäure (D: 1,05) leicht zersetzt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure, ebenso durch alkoh. Kalilauge (L.).

b) β-Form. *B.* s. bei der α-Form. — Tafeln. Triklin pinakoidal (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 101; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 332). F: 137,5—138° (L.). — Wird von Salzsäure (D: 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure (L.). Wird im Gegensatz zur α-Form durch Kalilauge nicht zerlegt (L.).

p-Tolhydroxamsäure-anisat, O-Anisoyl-N-p-toluyl-hydroxylamin, p-Tolanishydroxamsäure $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolhydroxamsäure und Anisoylchlorid (ROGNER, Dissertation [Königsberg 1895], S. 27). — Monoklin prismatisch (REUTER, *C.* **1899** II, 179; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 242). F: 155° (Ro.).

Benzoyl-p-tolhydroximsäure-anisat, p-Tolanisbenzhydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der p-Tolanishydroxamsäure (s. o.) und Benzoylchlorid (ROGNER, Dissertation [Königsberg 1895], S. 27). — Prismen oder Säulen. Monoklin prismatisch (REUTER, *C.* **1899** II, 179; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 336). F: 146° (Ro.).

Anishydroxamsäure, N-Anisoyl-hydroxylamin $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH):N \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Anisoylchlorid auf eine mit Soda versetzte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, neben Dianishydroxamsäure (S. 171) (LOSSEN, *A.* **175**, 284). Aus Anisaldehyd beim Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von nitrohydroxylaminsaurem Natrium unter Zusatz von etwas Alkohol (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 165; ANGELICO, FANARA, *G.* **31** II, 29). Aus Anisaldehyd und Benzolsulfhydroxamsäure $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$ in Gegenwart von Alkali (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 359). — Blättchen (aus Wasser), Schüppchen (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 156—157° (L.); F: 165° (ANGELICO, F.), 166° (R.). Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, wenig in

kaltem Wasser, kaum in Äther, unlöslich in Benzol (L.). — Färbt sich mit Eisenchlorid tief violett (L.), rot (ANGELICO, F.). — Spaltet sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Anissäure und Hydroxylamin (ANGELICO, F.). — $KC_8H_8O_3N + C_8H_9O_3N$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (L.). — $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Pb(C_8H_8O_3N)$. *B.* Durch Eingießen des sauren Kaliumsalzes der Anishydroxamsäure in überschüssiges Bleiacetat (HODGES, *A.* **182**, 218). Pulveriger weißer Niederschlag.

Anishydroxamsäure-äthyläther, O-Äthyl-N-anisoyl-hydroxylamin $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH){:}N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt Anisoylchlorid in eine wäßr. Lösung von O-Äthyl-hydroxylamin (Bd. I, S. 336) ein (LOSSEN, PIEPER, *A.* **217**, 16). — Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (WICKEL, *A.* **281**, 190; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 538). F: 84°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol; löst sich in Kalilauge und wird aus der Lösung durch CO_2 gefällt (L., P.). — Gibt mit Benzoylchlorid und Kalilauge Benzoylanishydroximsäure-äthyläther (S. 174) (L., P.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Anissäure und O-Äthyl-hydroxylamin (L., P.).

Anishydroxamsäure-benzyläther, O-Benzyl-N-anisoyl-hydroxylamin $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH){:}N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylanishydroximsäurebenzyläther (S. 173) durch Spaltung mit Chlorwasserstoff (LOSSEN, *A.* **281**, 191). — Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (ELICH, *A.* **281**, 192; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 230). F: 113° (L.). Sehr schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, unlöslich in Petroläther (L.).

Anishydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-anisoyl-hydroxylamin, Anisbenzhydroxamsäure $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH){:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anishydroxamsäure und Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* **175**, 294). — Nadeln oder Prismen. F: 147—148° (L.). — Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Benzoesäure, Benzanisidid und 4-Methoxy-phenylisocyanat (L., PIESCHEL, *A.* **175**, 312). Wird von Barytwasser in Benzoesäure und Anishydroxamsäure zerlegt (L.). Das Kaliumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Benzoesäure und N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1848) (L.).

Anishydroxamsäure-p-toluat, O-p-Toluyl-N-anisoyl-hydroxylamin, Anis-p-tolhydroxamsäure $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH){:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Anishydroxamsäure und p-Toluylchlorid (ROGNER, Dissertation [Königsberg 1895], S. 22). — Tafeln (aus Alkohol-Äther). Monoklin prismatisch (REUTER, *C.* **1899** II, 179; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 241). F: 146° (Ro.).

Anishydroxamsäure-anisat, Dianishydroxamsäure, O.N-Dianisoyl-hydroxylamin $C_{16}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH){:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Anisoylchlorid auf eine mit Soda versetzte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, neben Anishydroxamsäure (S. 170) (LOSSEN, *A.* **175**, 284, 287). — Nadeln. F: 142—143°. Sehr schwer löslich in Äther, nicht in Benzin; löst sich in Alkohol schwerer als Anishydroxamsäure. — Wird durch überschüssiges Barytwasser in Anissäure und Anishydroxamsäure gespalten.

4-Oxy-benzamidoxim, 4-Oxy-benzenylamidoxim $C_7H_8O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2){:}N \cdot OH$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen einer konz. alkoh. Lösung von 4-Oxy-benzonitril mit einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf 70° (KRONE, *B.* **24**, 334). — Schmilzt unter Zersetzung bei 153°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aceton; leicht löslich in Alkalien und Säuren. Gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune, mit FEHLINGscher Lösung eine tiefgrüne Färbung. — Liefert bei 2—3-stdg. Kochen mit überschüssigem Äthyljodid, Natriumäthylat und Alkohol 4-Äthoxy-benzamidoximäthyläther. Bildet beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid auf 115° 3-[4-Oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-[β-propionsäure]-(5)

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr^{N \cdot O}_{N} \gtrless C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$ (Syst. No. 4601).

4-Oxy-benzamidoximacetat $C_9H_{10}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2){:}N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzamidoxim mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (K., *B.* **24**, 837). — F: 122,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in $CHCl_3$; leicht löslich in Alkalien und Säuren.

4-Oxy-benzamidoximbenzoat $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C({:}NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2){:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, gelöst in Äther, in 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzamidoxim und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat, gelöst in Alkohol (K., *B.* **24**, 835). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalien. — Gibt bei kurzem Kochen mit wäßr. Kalilauge 5-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-oxydiazol

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr^{N \cdot O}_{N} \gtrless C \cdot C_6H_5$$ (Syst. No. 4515).

Anisamidoxim, Anisenylamidoxim $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen einer konz. wäßr. Lösung von 22 Tln. salzsaurem Hydroxylamin und 16 Tln. krystallisierter Soda mit der alkoh. Lösung von 30 Tln. Anissäurenitril (S. 168) im geschlossenen Rohr auf ca. 90° (MILLER, *B.* **22**, 2791). — Schuppen (aus Benzol), Nadeln (aus heißem Wasser). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin; leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit Chlorameisensäureäthylester 5-Oxo-3-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-dihydrid ($CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\ll^{N\cdot O}_{NH}\gg CO$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\ll^{NH\cdot O}_{N}\gg CO$) (Syst. No. 4577). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 168°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

O-Äthyl-anisamidoxim, Anisamidoximäthyläther $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Anisamidoxim (s. o.), Natriumäthylat und Äthyljodid (MILLER, *B.* **22**, 2792; LOSSEN, *A.* **281**, 284). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Monoklin prismatisch (ELICH, *A.* **281**, 285; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 542). F: 51—52° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (M.).

O-Acetyl-anisamidoxim, Anisamidoximacetat $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Anisamidoxim, gelöst in Chloroform, und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid (M., *B.* **22**, 2793). — Prismen (aus Alkohol durch Wasser). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol. — Liefert, für sich allein oder mit Wasser erhitzt, 5-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\ll^{N\cdot O}_{N}\gg C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4511).

O-Benzoyl-anisamidoxim, Anisamidoximbenzoat $C_{15}H_{14}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer schwach alkal. Lösung von Anisamidoxim mit überschüssigem Benzoylchlorid (M., *B.* **22**, 2795). — Körner. F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. unlöslich in Ligroin. — Geht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, beim Kochen mit Wasser oder beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\ll^{N\cdot O}_{N}\gg C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4515) über.

O-Carbäthoxy-anisamidoxim, Anisamidoxim-O-carbonsäureäthylester, Anisamidoximkohlensäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von 2 Mol.-Gew. Anisamidoxim und 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester in Chloroform (M., *B.* **22**, 2794). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol. — Bildet beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien 5-Oxo-3-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-dihydrid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\ll^{N\cdot O}_{NH}\gg CO$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\ll^{NH\cdot O}_{N}\gg CO$ (Syst. No. 4577).

4-Äthoxy-benzamidoximäthyläther $C_{11}H_{16}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 4-Oxy-benzamidoxim mit überschüssigem Äthyljodid, Natriumäthylat und Alkohol am Rückflußkühler (KRONE, *B.* **24**, 839). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 84°. Äußerst leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

4-Benzoyloxy-benzamidoximbenzoat $C_{21}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-benzamidoxim, gelöst in Kalilauge, und einem großen Überschuß von Benzoylchlorid, in der Kälte (KRONE, *B.* **24**, 836). — Nadeln (aus heißem Benzol). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Benzol, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalien und Säuren. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge 5-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $HO\cdot C_6H_4\cdot C\ll^{N\cdot O}_{N}\gg C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4515).

Methylanishydroximsäure $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus der α- oder der β-Form des Dianishydroxamsäure methyläthers (S. 173) sowie aus der α- oder der β-Form des Anisbenzhydroxamsäuremethyläthers (S. 173) und Kalilauge (LOSSEN, *A.* **281**, 214). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 113,5°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther; schwer löslich in Alkali.

Methylanishydroximsäure-äthyläther $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anisenyläthoximchlorid (S. 174) und Natriummethylat (L., *A.* **281**, 219). — Öl. Mit den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln mischbar.

Methylanishydroximsäure-benzoat, Anisbenzhydroxamsäure-methyläther $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) α-Form. *B.* Neben der β-Form aus dem Silbersalz der Anisbenzhydroxamsäure (S. 171) und Methyljodid; man trennt durch mechanisches Auslesen der Krystalle oder durch Behandlung mit warmem Petroläther, der besonders die β-Form löst (Lossen, *A.* **281**, 261). — Tafeln (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (Rinne, *A.* **281**, 262; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 235). F: 96° (L.).

b) β-Form. *B.* s. bei der α-Form. Entsteht auch durch Benzoylierung der Methylanishydroximsäure (L.). — Nadeln (aus Petroläther), Krystalle (aus Alkohol). F: 89°. In warmem Petroläther leichter löslich als die α-Form.

Methylanishydroximsäure-anisat, Dianishydroxamsäure-methyläther $C_{17}H_{17}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$.

a) α-Form. *B.* Neben der β-Form aus dem Silbersalz der Dianishydroxamsäure (S. 171) und Methyljodid; man trennt mit Petroläther, wobei die höher schmelzende Form ungelöst bleibt (Lossen, *A.* **281**, 258). — Blättchen (aus Alkohol). F: 50—51°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Spaltung mit Kalilauge Methylanishydroximsäure.

b) β-Form. *B.* s. bei der α-Form. Entsteht auch aus Methylanishydroximsäure und Anisoylchlorid (L.). — Nadeln (aus Äther). F: 91°. Unlöslich in Petroläther, mäßig löslich in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Spaltung mit Kalilauge Methylanishydroximsäure.

Äthylanishydroximsäure $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot OH$.

a) α-Form. *B.* Aus der α-Form des Dianishydroxamsäure-äthyläthers (s. u.) und konz. Kalilauge (Lossen, *A.* **281**, 212). — Platten (aus Äther + Petroläther). F: 49°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas löslich in heißem Wasser; löslich in Kalilauge, die 1 Tl. Ätzkali auf 10 Tln. Wasser enthält. — Gibt mit Anisoylchlorid und Natronlauge die α-Form des Dianishydroxamsäure-äthyläthers.

b) β-Form. *B.* Aus der α- oder der β-Form des Anisbenzhydroxamsäure-äthyläthers (s. u.) oder aus der β-Form des Dianishydroxamsäure-äthyläthers (s. u.) und konz. Kalilauge (Lossen, *A.* **281**, 213). — Nadeln. Monoklin prismatisch (Rinne, *A.* **281**, 213; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 540). F: 97°. In Alkohol und Äther weniger löslich als die α-Form; nicht löslich in einer Kalilauge, die 1 Tl. Ätzkali auf 10 Tle. Wasser enthält. — Gibt mit Anisoylchlorid und Natronlauge die β-Form des Dianishydroxamsäure-äthyläthers.

Äthylanishydroximsäure-benzyläther $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der α- oder der β-Form der Äthylanishydroxamsäure (s. o.) mit Benzylchlorid und Ätzkali in Alkohol (Lossen, *A.* **281**, 219). — Öl. Mischbar mit den meisten gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Äthylanishydroximsäure-benzoat, Anisbenzhydroxamsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) α-Form. *B.* Aus dem Silbersalz der Anisbenzhydroxamsäure (S. 171) und Äthyljodid (Lossen, Eiseler, *A.* **175**, 337; L., Pieper, *A.* **217**, 7; L., *A.* **281**, 259). — Prismen. Triklin pinakoidal (Elich, *A.* **281**, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 235). F: 79°; löslich in Äther und Alkohol (L., E.; L.). — Wird durch Kalilauge in Benzoesäure und die β-Form der Äthylanishydroximsäure zerlegt (L., E.).

b) β-Form. *B.* Aus der β-Form der Äthylanishydroximsäure (s. o.) und Benzoylchlorid (Lossen, *A.* **281**, 260). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Monoklin prismatisch (Rinne, *A.* **281**, 260; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 235). F: 51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt bei der Spaltung mit Kalilauge die β-Form der Äthylanishydroximsäure.

Äthylanishydroximsäure-anisat, Dianishydroxamsäure-äthyläther $C_{18}H_{19}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot C_2H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$.

a) α-Form. *B.* Aus dem Silbersalz der Dianishydroxamsäure (S. 171) und Äthyljodid (Lossen, *A.* **281**, 255). Aus der α-Form der Äthylanishydroximsäure (s. o.) mit Anisoylchlorid und Natronlauge (L.). — Prismen (aus warmem Alkohol oder Äther und Petroläther). Rhombisch bipyramidal (Rinne, *A.* **281**, 256; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 236). F: 94°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Gibt bei der Spaltung mit Kalilauge die α-Form der Äthylanishydroximsäure.

b) β-Form. *B.* Aus der β-Form der Äthylanishydroximsäure (s. o.) mit Anisoylchlorid und Natronlauge (Lossen, *A.* **281**, 257). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Triklin pinakoidal (Rinne, *A.* **281**, 257; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 236). F: 77°. Löst sich in Alkohol und Äther leichter als die α-Form. — Gibt bei der Spaltung mit Kalilauge die β-Form der Äthylanishydroximsäure.

Benzoylanishydroximsäure-äthyläther $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Anishydroxamsäure-äthyläther (S. 171) in Kalilauge (LOSSEN, PIEPER, *A.* **217**, 18). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (RINNE, *Z. Kr.* **9**, 618; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 238). F: 93—94°. Unlöslich in Wasser und Petroläther. Löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge in Benzoesäure und Anishydroxamsäureäthyläther. Dieselbe Zerlegung erfolgt auch durch Salzsäure beim Erwärmen; doch findet hierbei weitere Zersetzung in Anissäure, Benzoesäure und O-Äthyl-hydroxylamin statt.

Benzoylanishydroximsäure-benzoat, Anisdibenzhydroxylamin $C_{22}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) *α*-Form. *B.* Neben der *β*-Form beim Behandeln des Silbersalzes der Anisbenzhydroxamsäure (S. 171) mit Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* **186**, 25). — Tafeln. Monoklin prismatisch (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 87; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 330). F: 137—137,5°. — Wird durch Salzsäure (D: 1,05) langsam, durch Salzsäure (D: 1,14) leicht zerlegt in Benzoesäure und Anisbenzhydroxamsäure; ebenso wirkt alkoh. Kalilauge. Zerfällt bei der trocknen Destillation wesentlich in 4-Methoxy-phenylisocyanat und Benzoesäureanhydrid, daneben aber auch zum Teil in Phenylisocyanat und Benzoesäure-anissäure-anhydrid.

b) *β*-Form. *B.* s. bei der *α*-Form. — Sehr kleine Krystalle. F: 109,5—110,5° (L., *A.* **186**, 25). — Wird von Salzsäure (D: 1,14) nur allmählich angegriffen; liefert mit alkoh. Kali Anisbenzhydroxamsäure (L.).

Benzoylanishydroximsäure-p-toluat, Anis-p-tolbenzhydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

a) *α*-Form. *B.* Aus dem Silbersalz der Anis-p-tolhydroxamsäure und Benzoylchlorid, neben der *β*-Form; man trennt durch fraktionierte Krystallisation (ROGNER, Dissertation [Königsberg 1895], S. 23). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (TIETZE, *C.* **1898** II, 1080; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 335). F: 162° (R.). — Wird von Salzsäure (D: 1,05) selbst bei 3-stdg. Kochen nur sehr wenig angegriffen; Salzsäure (D: 1,08) zersetzt bei 2-stdg. Kochen zum größten Teil in Anis-p-tolhydroxamsäure (R.).

b) *β*-Form. *B.* s. bei der *α*-Form. — Prismen (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (TIETZE, *C.* **1898** II, 1080; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 335). F: 132° (R.). — Wird von Salzsäure (D: 1,08) in Anis-p-tolhydroxamsäure zersetzt (R.).

Benzoylanishydroximsäure-anisat, Dianishydroximsäure-benzoat, Dianisbenzhydroxylamin $C_{23}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und dem Silbersalz der Dianishydroxamsäure (S. 171 (LOSSEN, *A.* **186**, 29). — Krystalle. Monoklin prismatisch (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 96; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 331). F: 147,5°. — Zerfällt durch starke Salzsäure in Benzoesäure und Dianishydroxamsäure. Kalilauge bewirkt hauptsächlich Spaltung in Benzoesäure und Dianishydroxamsäure, aber daneben werden Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure gebildet.

p-Toluyl-anishydroximsäure-benzoat, Anisbenz-p-tolhydroxylamin $C_{23}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Anisbenzhydroxamsäure und p-Toluylchlorid (ROGNER, Dissertation [Königsberg 1895], S. 21). — Tafeln (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (REUTER, *C.* **1899** II, 178; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 334). F: 133—134° (Ro.). — Bildet, mit Salzsäure (D: 1,05) über freier Flamme erhitzt, Anisbenzhydroxamsäure (Ro.).

Anisoylanishydroximsäure-benzoat, Anisbenzanishydroxylamin $C_{23}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) *α*-Form. *B.* Neben sehr wenig der *β*-Form bei der Einw. von Anisoylchlorid auf das Silbersalz der Anisbenzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* **186**, 28). — Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 91; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 330). F: 152—153°. — Wird von Salzsäure (D: 1,05) leicht gespalten in Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure. Mit alkoh. Kalilauge entstehen Benzoesäure und Dianishydroxamsäure.

b) *β*-Form. *B.* s. bei der *α*-Form. — Tafeln. Monoklin prismatisch (KLEIN, TRECHMANN, *A.* **186**, 93; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 331). F: 148—149° (L.).

Anisenylchloridoximäthyläther, Anisenyläthoximchlorid $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anisamidoximäthyläther, gelöst in verd. Salzsäure, durch Zuträufeln einer konz. wäßr. Lösung von Natriumnitrit (UECKER, Dissertation [Königsberg 1891], S. 32). — Gelbliches, aromatisch riechendes Öl. — Gibt mit Natriummethylat Methylanishydroximsäure-äthyläther (S. 173) (LOSSEN, *A.* **281**, 219).

4-Oxy-benzhydrazid, 4-Oxy-benzoylhydrazin $C_7H_8O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 4-Oxy-benzoesäure-äthylester mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 236). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 260°.

Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol. — Mit salpetriger Säure oder Benzoldiazoniumsulfat entsteht 4-Oxy-benzazid (s. u.).

Benzal-4-oxy-benzhydrazid, Benzaldehyd-[4-oxy-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{12}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. Kryställchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 218° (STR., R., *J. pr.* [2] **52**, 237).

Benzal-4-methoxy-benzhydrazid, Benzaldehyd-anisoylhydrazon $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt das bei der Darstellung von Bis-[4-methoxy-benzoyl]-hydrazin (s. u.) als Nebenprodukt entstandene (nicht isolierte) 4-Methoxy-benzhydrazid mit Benzaldehyd (STOLLÉ, BAMBACH, *J. pr.* [2] **74**, 13 Anm. 2). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, kaum in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Bis-[4-methoxy-benzoyl]-hydrazin, N.N'-Dianisoyl-hydrazin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Anissäurechlorid und 1 Mol.-Gew. Hydrazinsulfat bei Gegenwart von 4 Mol.-Gew. verd. Kalilauge neben geringen Mengen 4-Methoxy-benzhydrazid (ST., B., *J. pr.* [2] **74**, 13 Anm. 2). — Krystalle (aus Alkohol). F: 224°. Schwer löslich in Alkohol, kaum in Äther und Wasser.

Azin des Anissäureäthylesters, symm. Diäthoxy-bis-[4-methoxy-phenyl]-azimethylen $C_{20}H_{24}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 2 g symm. Dichlor-bis-[4-methoxy-phenyl]-azimethylen (s. u.) in äther. Lösung mit 1,5 g Natriumäthylat (ST., B., *J. pr.* [2] **74**, 18). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 116—117°. Sehr leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, leicht in heißem Benzol.

Azin des Anisoylchlorids, Bis-[α-chlor-anisal]-hydrazin, symm. Dichlor-bis-[4-methoxy-phenyl]-azimethylen $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl:N \cdot N:CCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 30 g Bis-[4-methoxy-benzoyl]-hydrazin mit 75 g PCl_5 auf 135° (ST., B., *J. pr.* [2] **74**, 13). — Nädelchen oder Blättchen (aus Äther und Alkohol). Schmilzt zwischen 130° und 150°. Unlöslich in Wasser, löslich in konz. Schwefelsäure unter Gelbfärbung.

4-Oxy-benzazid, 4-Oxy-benzoylazimid $C_7H_5O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzhydrazid (S. 174), gelöst in verd. Natronlauge, mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und Essigsäure oder, gelöst in verd. Salpetersäure, mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 237). Aus 4-Oxy-benzhydrazid, gelöst in Wasser, und Benzoldiazoniumsulfat unter Kühlung (STR., R.). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 132°. Liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-harnstoff (Syst. No. 1848).

Substitutionsprodukte der 4-Oxy-benzoesäure.

3-Fluor-4-methoxy-benzoesäure, 3-Fluor-anissäure $C_8H_7O_3F = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3F \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-anissäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen Fluor (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* **12**, 93). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204°.

2-Chlor-4-methoxy-benzoesäure, 2-Chlor-anissäure $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 10,5 g 2-Chlor-4-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 402) mit 32 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 368). Durch Oxydation von 2-Chlor-anisaldehyd mit Kaliumpermanganatlösung (TIEMANN, *B.* **24**, 712). — Nadeln. F: 208° (T.; U., W.). Sublimiert unzersetzt (T.). — Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in heißem Wasser (T.). — $AgC_8H_6O_3Cl$ (T.).

3-Chlor-4-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-phenol mit CCl_4 in alkoh.-alkal. Lösung im geschlossenen Rohr auf 125—136° (HASSE, *B.* **10**, 2192). Bei gelindem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] **13**, 432). Der Methylester entsteht bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf 4-Oxy-benzoesäure-methylester; man verseift ihn mit 40%iger Kalilauge (MAZZARA, *G.* **29** I, 386). Die Säure erhält man ferner durch Erhitzen von 3-Chlor-4-oxy-benzonitril (S. 176) mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure und 3 Tln. Wasser auf 180° (H. BILTZ, *B.* **37**, 4035). Aus 4-Oxy-3-amino-benzoesäure (Syst. No. 1911) durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor nach dem SANDMEYERschen Verfahren (AUWERS, *B.* **30**, 1474). — *Darst.* Durch Eintragen von 1/3 Mol.-Gew. Kaliumchlorat in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzoesäure in Essigsäure + konz. Salzsäure oder durch Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlor in die essigsaure Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzoesäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 69116;

Frdl. **3**, 847). — Nadeln (aus Wasser). F: 164—165° (HA.), 165—166° (AU.), 169° (BI.), 169—170° (L.; MA.). Sublimiert unzersetzt (L.; HA.). — Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin (BI.) und in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther (L.; HA.), sehr leicht löslich in Aceton (BI.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,67 \times 10^{-5}$ (COPPADORO, *G.* **32** I, 554). Gibt in konz. Lösung mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag (L.). — Wird durch Behandeln mit der berechneten Menge PCl_5 und Kochen des von $POCl_3$ befreiten Reaktionsproduktes mit Wasser in 3.4-Dichlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 343) übergeführt (L.). Beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. $SbCl_5$ wird 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure gebildet (L.). — $Ba(C_7H_4O_3Cl)_2 + 6H_2O$ (HA.).

3-Chlor-4-methoxy-benzoesäure, 3-Chlor-anissäure $C_8H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Chlor-4-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 403) mit Chromsäure und Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2529; vgl. dazu auch LAURENT, *J. pr.* [1] **27**, 243; CAHOURS, *A. ch.* [3] **14**, 497; *A.* **56**, 312) oder mit alkal. Permanganatlösung (PERATONER, VITALE, *G.* **28** I, 217). Durch Verseifung des 3-Chlor-4-methoxy-benzamids (s. u.) mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1118, 1121). In geringer Menge neben 3-Chlor-anissäure-methylester aus 3-Amino-anissäure-methylester (Syst. No. 1911) durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor nach SANDMEYER (AUWERS, *B.* **30**, 1478). — Schüppchen (aus verd. Essigsäure). F: 213° (AU.), 212—214° (P., V.), 214—215° (SCH., D.). — $AgC_8H_6O_3Cl$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (SCH., D.). — $Ba(C_8H_6O_3Cl)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Rektanguläre Täfelchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (SCH., D.).

3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Digestion der 3-Chlor-4-oxy-benzoesäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (AUWERS, *B.* **30**, 1474). Eine weitere Bildung s. im Artikel 3-Chlor-4-oxy-benzoesäure. — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 106—107° (AU., *B.* **30**, 1474), 107° (MAZZARA, *G.* **29** I, 385). Schwer löslich in Ligroin und Wasser, sonst leicht löslich (AU., *B.* **30**, 1474). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., *Ph. Ch.* **32**, 46.

3-Chlor-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Chlor-anissäure-methylester $C_9H_9O_3Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 3-Chlor-4-oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. KOH und 2 Mol.-Gew. Methyljodid in Gegenwart von Methylalkohol (MAZZARA, *G.* **29** I, 386). Neben wenig 3-Chlor-anissäure aus 3-Amino-anissäure-methylester (Syst. No. 1911) durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor nach dem SANDMEYERschen Verfahren (AUWERS, *B.* **30**, 1478). — Blättchen oder Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 94,5—95,5° (AU.), 93—94° (M.). Ziemlich löslich in Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich (AU.). Flüchtig mit Wasserdampf (AU.).

3-Chlor-4-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-benzoesäure-äthylester mit SO_2Cl_2 (MAZZARA, *G.* **29** I, 387). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77—78°.

3-Chlor-4-oxy-benzamid $C_7H_6O_2NCl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Chlor-4-oxy-benzonitril (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (10 Tle. konz. Säure auf 3 Tle. Wasser) auf 160° (H. BILTZ, *B.* **37**, 4035). — Nädelchen (aus Aceton + Äther). F: 181—182°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Eisessig, sehr wenig in Äther, Benzol, Chloroform.

3-Chlor-4-methoxy-benzamid, 3-Chlor-anissäure-amid $C_8H_8O_2NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus o-Chlor-anisol durch gleichzeitiges Einleiten von Cyansäuredämpfen und Chlorwasserstoff in die Lösung in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* **32**, 1121). — Nadeln (aus Wasser). F: 193°. — Läßt sich mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure zu 3-Chlor-4-methoxy-benzoesäure verseifen.

3-Chlor-4-oxy-benzonitril, 2-Chlor-4-cyan-phenol $C_7H_4ONCl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$. *B.* Aus dem Acetat (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (H. BILTZ, *B.* **37**, 4034). — Nädelchen (aus Wasser oder Chloroform). F: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Chloroform und Wasser in der Kälte.

Acetat $C_9H_6O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 3-Chlor-4-oxy-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (H. BILTZ, *B.* **37**, 4034). — Blättchen (aus Essigsäure oder aus Chloroform + Ligroin). F: 89—90°. Schwer löslich in Ligroin, Wasser, sonst leicht löslich.

3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung von 2.6-Dichlor-phenol-kalium mit CO_2 bei 140° (TARUGI, *G.* **30** II, 491). Beim Einleiten von Chlor in eine kalte $10^0/_0$ige eisessigsaure (ZINCKE, *A.* **261**, 250) oder 3 Mol.-Gew. KOH enthaltende Lösung von 4-Oxy-benzoesäure (T.). Der Äthylester entsteht durch Einw. von SO_2Cl_2 auf 4-Oxy-benzoesäure-äthylester; man verseift ihn mit $35^0/_0$iger Kalilauge

(MAZZARA, G. **29** I, 387, 388). Die Säure erhält man ferner durch längeres Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzoesäure mit 4 Mol.-Gew. $SbCl_5$ (LÖSSNER, J. pr. [2] **13**, 434). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 3-Chlor-4-oxy-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. $SbCl_5$ (L.). Bei ca. 15-stdg. Erhitzen von 3.5-Dichlor-anissäure (s. u.) mit 45%iger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140° (BERTOZZI, G. **29** II, 39). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 255—256° (L.), 257—258,5° (MA.), 259—260° (Z.), 265° (B.). Sublimiert ohne merkliche Zersetzung (L.) bei 250—260° (T.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Äther (L.). Gibt in konz. Lösung mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag (L.). — Liefert beim Glühen mit Kalk 2.6-Dichlor-phenol (Z.; T.). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure Äthyl-[3.5-dichlor-4-oxy-benzyl]-äther (Bd. VI, S. 898) (METTLER, B. **39**, 2940).

3.5-Dichlor-4-methoxy-benzoesäure, 3.5-Dichlor-anissäure $C_8H_6O_3Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. B. Bei längerem Erhitzen von 3.5-Dichlor-4-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 404) mit Salpetersäure (D: 1,15) am Rückflußkühler (BERTOZZI, G. **29** II, 38). Neben Chloranil (Bd. VII, S. 636) beim Kochen von Anissäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure in Gegenwart von viel Wasser (REINECKE, Z. **1866**, 366). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (R.), 200—201° (B.). Unlöslich in Wasser (R.). — Wird durch Erhitzen mit 45%iger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140° zu 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure verseift (B.).

3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_6O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 auf 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzoesäure-methylester (MAZZARA, G. **29** I, 388). Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung der 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure mit HCl (ZINCKE, A. **261**, 250; BERTOZZI, G. **29** II, 39). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 121° (M.), 121—122° (Z.), 122° (AUWERS, REIS, B. **29**, 2359), 124° (B.). Leicht löslich in organischen Mitteln (Z.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., ORTON, Ph. Ch. **21**, 345.

3.5-Dichlor-4-acetoxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_8O_4Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen des 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure-methylesters mit Acetylchlorid (MAZZARA, G. **29** I, 388). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 68—69° (ZINCKE, A. **261**, 251), 70—71° (M.).

3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_8O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. S. 176 bei 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°; löslich in Benzol und Petroläther (MAZZARA, G. **29** I, 387).

3.5-Dichlor-4-oxy-benzonitril, 2.6-Dichlor-4-cyan-phenol $C_7H_3ONCl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CN$. B. Durch Verseifen des Acetats (s. u.) mit überschüssiger 4%iger Natriumäthylatlösung (AUWERS, REIS, B. **29**, 2359). — Nadeln (aus Wasser). F: 146°; schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Solvenzien (AU., R.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., ORTON, Ph. Ch. **21**, 343.

Acetat $C_9H_5O_2NCl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CN$. B. Durch Kochen von 3.5-Dichlor-4-oxy-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (AU., R., B. **29**, 2358). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3-Brom-4-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. B. Durch Einw. von Brom auf 4-Oxy-benzoesäure in Eisessig (HÄHLE, D. R. P. 60637; Frdl. **3**, 846; ROBERTSON, Soc. **81**, 1483). Beim allmählichen Mischen kalter äther. Lösungen von äqnimolekularen Mengen Brom und 4-Oxy-benzoesäure (COMANDUCCI, MARCELLO, G. **33** I, 69). Aus 4-Oxy-benzoesäure durch Absorption der Dämpfe von 1 Mol.-Gew. Brom unter einer hermetisch verschlossenen Glasglocke (C., M.). Bei allmählichem Eintragen der berechneten Menge 1%iger Kaliumpermanganatlösung in die Lösung von (1 Tl.) 3-Brom-4-oxy-benzaldehyd in verd. Kalilauge (1 Tl. KOH + 25 Tle. Wasser) (PAAL, B. **28**, 2411). — Nadeln (aus kaltem Essigester + 3 bis 4 Vol. heißen Ligroins) (P.). Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser oder verd. Alkohol) (C., M.). Verliert das Krystallwasser bei 110° (C., M.). F: 156° (korr.) (C., M.), 158° (H. MEYER, M. **22**, 438). Leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in warmem Wasser (C., M.). — Liefert mit konz. Kalilauge Protocatechusäure, bei weiterer Bromierung 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure und 2.4.6-Tribrom-phenol (C., M.).

3-Brom-4-methoxy-benzoesäure, 3-Brom-anissäure $C_8H_7O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. B. Beim Übergießen von Anissäure mit Brom (LAURENT, J. pr. [1] **27**, 244; *Berzelius' Jahresber.* **23**, 422; CAHOURS, A. **56**, 311), am besten unter heißem Wasser (H. SALKOWSKI, B. **7**, 1013). Beim Behandeln von 3-Brom-4-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 405) mit CrO_3 und Essigsäure (SCHALL, DRALLE, B. **17**, 2531). Bei der Oxydation von 2-Brom-anethol-dibromid (Bd. VI, S. 501) mit Chromsäure und Eisessig (HOERING, B. **37**, 1546). Aus

3.α-Dibrom-4-methoxy-propiophenon (Bd. VIII, S. 104) durch Oxydation mit Permanganatlösung (HELL, GÄRTTNER, J. pr. [2] 51, 431) oder durch Behandlung mit alkoh. oder wäßr. Kalilauge oder mit Barytwasser (HOE., B. 37, 1547). Man verseift das aus o-Brom-anisol (Bd. VI, S. 197) mit Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) und $AlCl_3$ in CS_2 erhaltene 3-Brom-4-methoxy-benzamid mittels $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 32, 1121). — Nadeln. F: 213—214° (H. SA.), 218—218,5° (korr.) (BALBIANO, G. 11, 406). Destilliert unzersetzt (CA.). Sublimiert in Blättchen (L.). — Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von 6-Brom-2.4-dinitro-anisol (Bd. VI, S. 262), neben 5-Brom-3-nitro-anissäure (S. 183) und wenig 2-Brom-4-nitro-anisol (Bd. VI, S. 244) (B., G. 14, 235). — Salze. $NaC_8H_6O_3Br + 2H_2O$. Prismatische Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in absol. Alkohol (CRESPI, G. 11, 420). — $Cu(C_8H_6O_3Br)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Tafeln. Unlöslich in heißem Wasser (SCH., D.). — $AgC_8H_6O_3Br$. Flockiger Niederschlag (SCH., D.). Krystallisiert aus kochendem Wasser in zarten Nadeln (CR.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem (CR.; SCH., D.). — $Mg(C_8H_6O_3Br)_2 + 5H_2O$. Warzenförmig gruppierte Nadeln. Verliert im Vakuum $4H_2O$ (CR.). — $Ca(C_8H_6O_3Br)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (CR.). — $Ba(C_8H_6O_3Br)_2$. Fällt als Krystallpulver aus beim Vermischen einer heißen Lösung des Ammoniumsalzes mit $BaCl_2$ (HELL, G.). — $Ba(C_8H_6O_3Br)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (SCH., D.). — $Ba(C_8H_6O_3Br)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (CR.). — $Zn(C_8H_6O_3Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Bleibt bei 180—190° unverändert (B., G. 11, 413). — $Pb(C_8H_6O_3Br)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser (CR.).

3-Brom-4-acetoxy-benzoesäure $C_9H_7O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. B. Aus 3-Brom-4-oxy-benzoesäure durch Acetylierung (ROBERTSON, Soc. 81, 1483). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

3-Brom-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch 5-stdg. Digerieren von 1 Tl. 3-Brom-4-oxy-benzoesäure mit 5 Tln. Methylalkohol und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (AUWERS, REIS, B. 29, 2360). Man behandelt das durch Einw. von $SOCl_2$ auf 3-Brom-4-oxy-benzoesäure erhaltene Chlorid mit Methylalkohol (H. MEYER, M. 22, 438). — F: 107° (A., R.). Kp_{16}: 163—166° (A., R.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln (A., R.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., ORTON, Ph. Ch. 21, 344; A., Ph. Ch. 32, 46.

3-Brom-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Brom-anissäure-methylester $C_9H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 3-Brom-anissäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (CAHOURS, A. 56, 314). — Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther.

3-Brom-4-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Man behandelt das durch Einw. von $SOCl_2$ auf 3-Brom-4-oxy-benzoesäure erhaltene Chlorid mit Alkohol (H. MEYER, M. 22, 439). — F: 103°. Kp: 270—274° (geringe Zers.).

3-Brom-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3-Brom-anissäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Bromieren von Anissäureäthylester (CAHOURS, A. 56, 313). Aus 3-Brom-anissäure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (BALBIANO, G. 11, 406). — Nadeln. F: 73,5—74° (korr.) (B.). — Über die Einw. von Natriumäthylat auf 3-Brom-anissäure-äthylester unter verschiedenen Bedingungen vgl. B.

3-Brom-4-methoxy-benzamid, 3-Brom-anissäure-amid $C_8H_8O_2NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$. B. 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure-äthylester wird mit alkoh.-wäßr. Ammoniak im Druckrohr 24 Stdn. auf 130—140° erhitzt (CRESPI, G. 11, 424). Aus o-Brom-anisol (Bd. VI, S. 197) mit Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) und $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, B. 32, 1121). — Blättchen (aus Alkohol), Schuppen (aus Wasser). F: 185,5° (korr.) (C.), 185° (G.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in warmem Alkohol und in Äther (C.).

3-Brom-4-methoxy-benzaminoessigsäure, 3-Brom-4-methoxy-benzoylglycin, 3-Brom-4-methoxy-hippursäure $C_{10}H_{10}O_4NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus salzsaurem 4-Methoxy-benzaminoacetaldehyd (S. 165), gelöst in Wasser, und (2 Tln.) Brom (HELLER, B. 27, 3100). — Nadeln. F: 161—162°. Schwer löslich in Äther und Benzol. — $AgC_{10}H_9O_4NBr$. Nadeln (aus Wasser).

3-Brom-4-oxy-benzonitril, 2-Brom-4-cyan-phenol $C_7H_4ONBr = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. B. Das Acetat (S. 179) entsteht bei 2-stdg. Kochen von 1 g 3-Brom-4-oxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 82) mit 1,5 ccm Essigsäureanhydrid; man verseift es durch kurzes Kochen mit 4%iger alkoh. Natronlauge (AUWERS, REIS, B. 29, 2357). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 155°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., ORTON, Ph. Ch. 21, 343.

Acetat $C_9H_6O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* s. bei 3-Brom-4-oxy-benzonitril. — Nadeln (aus Ligroin). F: 100—101°; sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2358).

3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 20-tägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzoesäure in Gegenwart von Brom (2 Mol.-Gew.) unter einer Glasglocke (COMANDUCCI, MARCELLO, *G.* **33** I, 71). Aus 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-benzoesäure in Essigsäure mit 2 Mol.-Gew. Brom (C., M.). Aus 4-Oxy-benzoesäure und Brom in Eisessig in Gegenwart von etwas Jod (Ausbeute 80% der Theorie) (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1482). Aus 3-Brom-4-oxy-benzoesäure mit Brom in Wasser, neben 2.4.6-Tribrom-phenol (C., M.). — Bei der Destillation von 1 Tl. 3.5-dibrom-anissaurem Natrium mit 1 Tl. CaO (BALBIANO, *G.* **13**, 69). Aus 3.5-Dibrom-anissäure durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (ALESSI, *G.* **15**, 243). Man löst 1 Tl. 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd in Kalilauge (1 Tl. KOH + 50 Tle. Wasser) und gibt innerhalb von 2 Stdn. unter Umschütteln die berechnete Menge 1%iger wäßr. $KMnO_4$-Lösung hinzu (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* **28**, 3236). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 265—266° (A.), 266° (Zers.) (C., M.), 266—268° (Zers.) (B.), 267—268° (R.), 268° (P., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, fast unlöslich in Wasser, Benzol und Essigsäure (C., M.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen rötlichgelben Niederschlag (B.; C., M.). Bei der Destillation entsteht 2.6-Dibrom-phenol (C., M.). Wird von Natriumamalgam in 4-Oxy-benzoesäure umgewandelt (B.). Bei der Nitrierung entsteht 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 261) (R.). Liefert mit KOH Gallussäure (Syst. No. 1136) (C., M.). — $CaC_7H_2O_3Br_2 + 3H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (B.).

3.5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure, 3.5-Dibrom-anissäure $C_8H_6O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Anissäure mit Brom und Wasser auf 120° (REINECKE, *Z.* **1866**, 366). Aus 2.6-Dibrom-anethol-dibromid (Bd. VI, S. 501) beim Kochen mit verd. Salpetersäure, sowie durch Oxydation mit Permanganatlösung oder Chromsäure-Eisessig (HOERING, *B.* **37**, 1551). Aus 2.6.4²-Tribrom-anethol (Bd. VI, S. 570) durch CrO_3 in siedendem Eisessig (H., *B.* **37**, 1557). Aus 3.5.α-Tribrom-4-methoxy-propiophenon (Bd. VIII, S. 104) durch Chromsäure (H., *B.* **37**, 1549). — *Darst.* Man übergießt, ohne abzukühlen, 86 g Anissäure tropfenweise mit 190 g Brom, läßt 1 Tag stehen und erwärmt dann, bis die Entwicklung von HBr aufhört; das Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und in Soda gelöst; beim Verdunsten der Lösung krystallisiert zunächst das Natriumsalz der 3.5-Dibrom-anissäure (CRESPI, *G.* **11**, 425). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 207° (R.), 213,5—214,5° (korr.) (CR.). Sublimierbar (R.). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit CaO 3.5-Dibrom-anissäure-methylester (s. u.) und 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure (s. o.) (BALBIANO, *G.* **13**, 66). Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in 2.4.6-Tribrom-anisol (Bd. VI, S. 205) und dann in Bromanil (Bd. VII, S. 642) über (R.). Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von 2.6-Dibrom-4-nitro-anisol (Bd. VI, S. 247) (BALBIANO, *G.* **14**, 10). — Salze: CRESPI. $NaC_8H_5O_3Br_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $AgC_8H_5O_3Br_2$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. — $Ca(C_8H_5O_3Br_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. — $Ba(C_8H_5O_3Br_2)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

3.5-Dibrom-4-acetoxy-benzoesäure $C_9H_6O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure durch Acetylierung (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1483). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. — Salpetersäure setzt kein Brom in Freiheit.

3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_6O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man digeriert 1 Tl. 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure mit 5 Tln. Methylalkohol und 1 Tl. konz. Schwefelsäure (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2360). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln (AU., R.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 345.

3.5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3.5-Dibrom-anissäure-methylester $C_9H_8O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges aus gleichen Teilen 3.5-dibrom-anissaurem Natrium und CaO (BALBIANO, *G.* **13**, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91,5—92° (korr.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali 3.5-Dibrom-anissäure.

3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure mit Alkohol und Mineralsäure (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1483). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°.

3.5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3.5-Dibrom-anissäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt eine alkoh. Lösung von 3.5-Dibrom-anissäure mit Chlorwasserstoff bei 50—60° (CRESPI, *G.* **11**, 429). — Tafeln. F: 88° (korr.).

3.5-Dibrom-4-oxy-benzoylchlorid $C_7H_3O_2ClBr_2$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von $SOCl_2$ auf 3.5-Dibrom-4-oxy-benzoesäure (H. MEYER, *M.* **22**, 439). — Krystalle. F: 118—120°.

3.5-Dibrom-4-oxy-benzonitril, 2.6-Dibrom-4-cyan-phenol $C_7H_3ONBr_2$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CN$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 82) mit Essigsäureanhydrid und Verseifen des gebildeten Acetats (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2359). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (AU., R.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 343.

Acetat $C_9H_5O_2NBr_2$ = $CH_3\cdot CO.O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CN$. *B.* s. bei vorstehender Verbindung. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°; ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2358).

3-Jod-4-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_3I$ = $HO\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 4-Oxy-benzoesäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* **146**, 288). Aus diazotierter 4-Oxy-3-amino-benzoesäure beim Erwärmen mit KI-Lösung (AUWERS, *B.* **30**, 1475). — Nadeln (aus Wasser bei Gegenwart von SO_2). F: 173,5—174,5° (A.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (P.), ziemlich in Eisessig und heißem Wasser, schwer in siedendem Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroin (A.). Gibt mit Eisenchlorid einen schmutzigbraunen Niederschlag (P.). — Salze: PELTZER. $NaC_7H_4O_3I + 6H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Na_2C_7H_3O_3I + 5H_2O$. Nadeln. — $AgC_7H_4O_3I$. Pulveriger Niederschlag. — $Ba(C_7H_4O_3I)_2 + 7H_2O$. Tafeln.

3-Jod-4-methoxy-benzoesäure, 3-Jod-anissäure $C_8H_7O_3I$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Beim Oxydieren von 3-Jod-4-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 411) mit CrO_3 und Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* **17**, 2533). Durch 8-stdg. Erwärmen von Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) mit Jod, Jodsäure und Wasser auf dem Wasserbade (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 206, 496; **59**, 141). Aus 3-Jod-anisaldehyd (Bd. VIII, S. 83) durch Kochen mit alkoh. Kali (SEI., *J. pr.* [2] **57**, 495; **59**, 146). Beim Erhitzen von Anissäure (S. 154) mit Jod und Jodsäure auf 145—150° (PELTZER, *A.* **146**, 302). Aus 6.6'-Dimethoxy-diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 2236) und Jodwasserstoffsäure (GRIESS, *A.* **117**, 54). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234,5° (P.). Kaum löslich in heißem Wasser; löslich in 165 Tln. kalten Äthers (P.). Sublimiert in Blättchen (P.). — Salze: PELTZER. $NaC_8H_6O_3I + 2H_2O$. Nadeln. — $AgC_8H_6O_3I$. Blättchen (aus siedendem Wasser). — $Ca(C_8H_6O_3I)_2 + 3H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_8H_6O_3I)_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Pb(C_8H_6O_3I)_2$ (bei 100°). Käsiger Niederschlag.

3-Jod-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_3I$ = $HO\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man digeriert 3-Jod-4-oxy-benzoesäure (s. o.) mit Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (AUWERS, *B.* **30**, 1475). Aus dem Silbersalz der 3-Jod-4-oxy-benzoesäure und Methyljodid (A., *B.* **30**, 1475). — Nadeln (aus Ligroin). F: 155—156° (A., *B.* **30**, 1475). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., *Ph. Ch.* **32**, 46.

3-Jod-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Jod-anissäure-methylester $C_9H_9O_3I$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der methylalkoholischen Lösung der 3-Jod-4-methoxy-benzoesäure (s. o.) durch Einleiten von Chlorwasserstoff (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 147). — Krystalle (aus Petroläther). F: 94—95°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; in Petroläther ist die Löslichkeit am geringsten.

3-Jod-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3-Jod-anissäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_3I$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der alkoh. Lösung der 3-Jod-4-methoxy-benzoesäure (s. o.) durch Einleiten von Chlorwasserstoff (S., *J. pr.* [2] **59**, 147). — Krystalle (aus Petroläther). F: 64,75—65,75°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Petroläther etwas schwerer.

3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_3I_2$ = $HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 3 Tln. 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 83) in 75 Tln. Wasser + 2 Tln. Ätzkali allmählich unter Umschütteln 0,84 Tle. $KMnO_4$ in 1%iger Lösung (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2303). Beim Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* **146**, 288, 294). Bei der Einw. der berechneten Menge Jod auf eine 4 Mol.-Gew. KOH enthaltende wäßr. Lösung von 4-Oxy-benzoesäure (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 459). Aus 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) durch Diazotieren und Verkochen der verd. Diazolösung (W., L.). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 237° (PA., M.). Fast unlöslich in siedendem Wasser (Unterschied und Trennung der 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure von der 3-Jod-4-oxy-benzoesäure) (PE.), sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (PE.).

Gibt mit $FeCl_3$ in der Kälte keine Färbung, beim Erwärmen Rotfärbung (W., L.). — Gibt oberhalb 220° Jod ab und zersetzt sich bei ca. 260° (W., L.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Gallussäure (BARTH, *B.* **8**, 1484 Anm.). — Salze: PELTZER. $NaC_7H_3O_3I_2 + 7H_2O$. Nadeln. — $Na_2C_7H_2O_3I_2 + 6H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_3O_3I_2$. Flockiger Niederschlag. Bläht sich beim Erhitzen auf und verpufft dann heftig. — $Ag_2C_7H_2O_3I_2$. Gelber Niederschlag. — $CaC_7H_2O_3I_2 + 2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_7H_2O_3I_2$. Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $PbC_7H_2O_3I_2$. Niederschlag. Bläht sich beim Verkohlen stark auf.

3.5-Dijod-4-methoxy-benzoesäure, 3.5-Dijod-anissäure $C_8H_6O_3I_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 3.5-Dijod-anissäure-methylester (s. u.) aus dem Dikaliumsalz der 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure (S. 180) mit Methyljodid in siedendem Alkohol (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 461). — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 255—256°.

3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_6O_3I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2359, 2360; WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 460). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (A., R.), 166—167° (W., L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in verd. Natronlauge (W., L.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 345.

3.5-Dijod-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3.5-Dijod-anissäure-methylester $C_9H_8O_3I_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von CH_3I auf das Dikaliumsalz der 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure in siedendem Alkohol, neben 3.5-Dijod-anissäure (s. o.) (WHEELER, LIDDLE, *Am.* **42**, 461). — Prismen (aus Alkohol). F: 95°.

3.5-Dijod-4-oxy-benzonitril, 2.6-Dijod-4-cyan-phenol $C_7H_3ONI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CN$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 83) mit Essigsäureanhydrid und Verseifen des gebildeten Acetats (s. u.) mit 4%iger alkoh. Natronlauge (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2359). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205—206°. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 344.

Acetat $C_9H_5O_2NI_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2I_2 \cdot CN$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Essigester). F: 198°; schwer löslich in Ligroin, löslich in Essigester, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (A., R., *B.* **29**, 2358).

3-Nitro-4-oxy-benzoesäure $C_7H_5O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man gießt 1 Liter auf 40° erwärmte Schwefelsäure (D: 1,52) in ein Gemisch von 100 g 4-Oxy-benzoesäure, 200 g $NaNO_2$ und 200 g Wasser und erhitzt langsam auf dem Wasserbade (DENINGER, *J. pr.* [2] **42**, 552). In geringer Menge aus 4-Oxy-benzoesäure und Salpetersäure (D: 1,4) bei 75° (REVERDIN, *Bl.* [4] **3**, 591; *C.* **1908** II, 159). Neben 2.4-Dinitro-phenol und mehreren anderen Verbindungen beim Einleiten von salpetriger Säure in eine äther. Lösung von Protocatechusäure (Syst. No. 1105) (GRUBER, *B.* **12**, 520). Beim Kochen von 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit Kalilauge (GRIESS, *B.* **5**, 856). Entsteht in kleiner Menge neben 3-Nitrosalicylsäure (S. 114) beim Erhitzen von 2-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213) mit CCl_4 und alkoh. Kali (HASSE, *B.* **10**, 2188). — *Darst.* Durch Erwärmen von 4-Oxy-benzoesäure mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (D: 1,40) und 6 Vol. Wasser bis zur völligen Lösung (BARTH, *Z.* **1866**, 647; GRIESS, *B.* **20**, 408; DIEPOLDER, *B.* **29**, 1756). Reinigung in Form des Bariumsalzes: DI. — Fast weiße Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Krystallwasserhaltig (H.). F: 185° (DE.; GRIESS, *B.* **5**, 857), 186—187° (H.). Leicht löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Äther (GRU.). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (H.). — $BaC_7H_3O_5N + H_2O$. Tiefrote Wärzchen. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (GRU.; GRIESS, *B.* **20**, 409). — $Ba(C_7H_4O_5N)_2 + 4H_2O$. Gelbe Blätter (DI.).

3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure, 3-Nitro-anissäure $C_8H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Anissäure (S. 154) mit Salpetersäure (LAURENT, *Berzelius' Jahresber.* **23**, 416). Beim Kochen von Anethol (Bd. VI, S. 566) mit Salpetersäure (CAHOURS, *A.* **41**, 71). Durch Oxydation des 3-Nitro-4-methoxy-benzylalkohols (Bd. VI, S. 901) mit $KMnO_4$ (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2459). Aus Harmalin (Syst. No. 4788) durch siedende Salpetersäure (O. FISCHER, *C.* **1901** I, 957). — *Darst.* Man tröpfelt 1 Tl. Anisöl (Syst. No. 4728) in 10 Tle. warme Salpetersäure (D: 1,4), erhitzt kurze Zeit bis zum Sieden und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird mit Ammoniak ausgezogen und das umkrystallisierte Ammoniumsalz durch Salzsäure zerlegt (SALKOWSKI, *A.* **163**, 6). — Nadeln (aus Wasser). F: 186—187° (SAL., *A.* **163**, 8), 187° (ST., BEHN), 188—189° (AUWERS, *B.* **30**, 1477; O. F.). Destilliert unter 14 mm Druck fast unzersetzt (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 149). Sehr wenig löslich in heißem Wasser (C., *A.* **41**, 72), leicht in heißem Alkohol und Äther (LAU.). — Gibt beim Erhitzen unter Rückfluß bei ca. 40 mm Druck 3-Nitro-anissäure-

methylester (s. u.) neben anderen Produkten (P., F.). Liefert mit rauchender Salpetersäure (C., *A. ch.* [3] **27**, 455; *A.* **74**, 308; BEILSTEIN, KELLNER, *A.* **128**, 168; SA., *B.* **4**, 870; **5**, 872; *A.* **163**, 7) oder Salpeterschwefelsäure (SA., RUDOLPH, *B.* **10**, 1255; vgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Ж.* **3**, 189; *Z.* **1871**, 262) 3.5-Dinitro-anissäure (S. 184), neben 2.4-Dinitro-anisol und 2.4.6-Trinitro-anisol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 220° in 2-Nitro-phenol, CO_2 und Methylalkohol (SA., R., *B.* **10**, 1256). Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 140—170° entsteht 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (SA., *A.* **173**, 53). — Salze: $NaC_8H_6O_5N + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol) (ENGELHARDT, *A.* **108**, 243). — $KC_8H_6O_5N + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol) (E.). — $AgC_8H_6O_5N$. Unlöslicher Niederschlag (C., *A.* **41**, 73). — $Ca(C_8H_6O_5N)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (E.). — $Sr(C_8H_6O_5N)_2 + 4H_2O$. Dem Bariumsalz ähnlich (E.). — $Ba(C_8H_6O_5N)_2$. Nadeln (aus Wasser) (E.). — $Pb(C_8H_6O_5N)_2$. Nadeln. Explodiert heftig beim Glühen (E.).

3-Nitro-4-phenoxy-benzoesäure, 2-Nitro-diphenyläther-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_5N = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. 4-chlor-3-nitro-benzoesaures Kalium mit 2 Tln. Phenolkalium — gelöst in 4 Tln. Phenol — unter Umrühren 3—4 Stdn. auf 140° (HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **30**, 739). — F: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in Benzol und Toluol, schwer in heißem Wasser. — $Ba(C_{13}H_8O_5N)_2$. Schüppchen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_7O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man digeriert 4-Oxy-benzoesäure-methylester mit verd. Salpetersäure (1 : 6) 1 Stde. bei 100° (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 991). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70—71° (EINHORN, D. R. P. 97334; *C.* **1898** II, 526), 75—76° (A., R.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (A., R.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 344.

3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Nitro-anissäure-methylester $C_9H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-anissäure mit einem Gemisch von Schwefelsäure (von 66° Bé) und Methylalkohol (CAHOURS, *A.* **56**, 315). Durch Erhitzen von 3-Nitro-anissäure unter Rückfluß bei ca. 40 mm Druck (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 149). Durch Auflösen von Anissäuremethylester in rauchender Salpetersäure (C.). — Gelbliche Blätter. F: 108° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* **20**, 2411), 109° bis 110° (AUWERS, *B.* **30**, 1477; POLL., F.).

3-Nitro-4-benzoyloxy-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{11}O_6N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-methylester (s. o.) und Benzoylchlorid beim Erwärmen (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 71; E., HEINZ, *C.* **1897** II, 672). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

2-Nitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-amid $C_{10}H_{10}O_6N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus molekularen Mengen des Kaliumsalzes des 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-methylesters (s. o.) und Chloracetamid (Bd. II, S. 199) durch Zusammenschmelzen bei 180° (EINHORN, RUPPERT, *A.* **325**, 336). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°.

Säure $C_{10}H_{11}O_5N$. *B.* Neben 3-Oxo-phenmorpholin-carbonsäure-(6)-methylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4330) bei der Reduktion des 2-Nitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-amids (s. o.) mit Zinn und konz. Salzsäure (E., R., *A.* **325**, 338). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 191°. Unlöslich in Mineralsäuren. Löslich in kohlensauren und ätzenden Alkalien. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ Violettfärbung.

O — CH_2
$CH_3\cdot O_2C\cdot$ NH — CO

Benzoylverbindung der Säure $C_{10}H_{11}O_5N$ (s. o.), $C_{17}H_{15}O_6N = C_{10}H_{10}O_5N(CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus der Säure $C_{10}H_{11}O_5N$ und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (E., R., *A.* **325**, 338). — Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. Unlöslich in Alkalien und Säuren.

3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_9O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 100 g 4-Oxy-benzoesäure-äthylester mit 100 g Salpetersäure (D: 1,40) und 600 g Wasser (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 453). Aus 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure durch Esterifizierung (EINHORN, D. R. P. 97334; *C.* **1898** II, 526). — Hellrote Prismen (aus Alkohol). F: 69° (TH.), 75—76° (E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (TH.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *B.* **28**, 2881; *Ph. Ch.* **18**, 612. — Alkoh. Ammoniak wirkt bei 180° nicht ein; mit wäßr. Ammoniak entstehen bei 145° Ammoniumsalze der 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (TH.). — Kaliumsalz. Gelbe Krystalle (TH.).

3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3-Nitro-anissäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt die absol.-alkoh. Lösung von 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure bei 60—70° mit Chlorwasserstoff (CAHOURS, *A.* **56**, 314). — Tafeln. F: 98—100°.

3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes des 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-äthylesters (S. 182) mit der berechneten Menge Äthylbromid und wenig absol. Alkohol im Einschlußrohr auf 130—140° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 454). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Eisessig. — Alkoh. Ammoniak erzeugt bei 140° 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester.

3-Nitro-4-acetoxy-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester (S. 182) und Acetanhydrid in Pyridinlösung bei Wasserbadtemperatur (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 67). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 39°.

3-Nitro-4-isobutyryloxy-benzoesäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man tropft das Doppelte der berechneten Menge Isobutyrylchlorid zu einer gut gekühlten Lösung von 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester in Pyridin (E., P., *A.* **311**, 70). — Farbloses Öl.

3-Nitro-4-oxy-benzonitril, 2-Nitro-4-cyan-phenol $C_7H_4O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Die Acetylverbindung (s. u.) entsteht bei 2-stdg. Kochen von 1 Tl. 3-Nitro-4-oxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 84) mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid; man verseift durch Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylat (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 997). — Gelbliche Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 143—145°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (A., R.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 343.

3-Nitro-4-methoxy-benzonitril, 3-Nitro-anissäure-nitril $C_8H_6O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Auflösen von Anissäurenitril (S. 168) in sehr konz. Salpetersäure (HENRY, *B.* **2**, 668). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°.

3-Nitro-4-acetoxy-benzonitril $C_9H_6O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* s. o. bei 3-Nitro-4-oxy-benzonitril. — F: 113—114°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in heißem Ligroin (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 997).

5-Brom-3-nitro-4-methoxy-benzoesäure, 5-Brom-3-nitro-anissäure $C_8H_6O_5NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *B.* **30**, 1478. — *B.* Entsteht neben 2-Brom-4-nitro-anisol (Bd. VI, S. 244) und 6-Brom-2.4-dinitro-anisol (Bd. VI, S. 262) beim Auflösen von 5 g 3-Brom-anissäure (S. 177) in 20 ccm rauchender Salpetersäure (D: 1,52); man fällt die Lösung mit viel Wasser, behandelt den Niederschlag mit Ammoniumcarbonat und fällt die in Lösung gegangene Säure mit verd. Schwefelsäure aus (BALBIANO, *G.* **14**, 235, 241). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 182—183°; sublimierbar; unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol (B.). — $NaC_8H_5O_5NBr + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser (B.). — $KC_8H_5O_5NBr + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (B.). — $AgC_8H_5O_5NBr$. Nadeln (aus Wasser) (B.). — $Ca(C_8H_5O_5NBr)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (B.). — $Ba(C_8H_5O_5NBr)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (B.).

Äthylester $C_{10}H_{10}O_5NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von 5-Brom-3-nitro-4-methoxy-benzoesäure (s. o.) mit Chlorwasserstoff (B., *G.* **14**, 245). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°.

5-Jod-3-nitro-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_5NI = HO \cdot C_6H_2I(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Jodieren (mit Jod und Quecksilberoxyd) von 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (WESELSKY, *A.* **174**, 110). — Citronengelbe Nadeln. — $Ba(C_7H_3O_5NI)_2 + 4H_2O$. Morgenrote Nadeln und Tafeln. — $BaC_7H_2O_5NI + 2H_2O$. Zinnoberrote Nadeln.

3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure $C_7H_4O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (S. 181) und 2.4-Dinitro-phenol aus 4-Oxy-benzoesäure durch Salpetersäure (D: 1,4) bei 75° (REVERDIN, *Bl.* [4] **3**, 591; *C.* **1908** II, 159). Aus 4-Oxy-benzoesäure in konz. Schwefelsäure durch eine Lösung von Salpetersäure (D: 1,52) in konz. Schwefelsäure (R., *Bl.* [4] **3**, 592; *C.* **1908** II, 159; SALKOWSKI, *A.* **367**, 349), neben Pikrinsäure und anderen Produkten (S., *A.* **367**, 349). Bei der Destillation der 3.5-Dinitro-anissäure (S. 184) im Vakuum neben 3.5-Dinitro-anissäure-methylester (S. 184) (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 148). Beim Kochen von 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) mit Kalilauge (S., *A.* **163**, 51). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kochende wäßr. Lösung von 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (S., *A.* **163**, 36). Durch Diazotieren von 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure in verd. Schwefelsäure und Verkochen (REVERDIN, DE LUC, *Bl.* [4] **3**, 129). Beim Kochen von 3.5-Dinitro-4-[nitrosomethylamino]-benzoesäure-methylester (Syst. No. 1905) mit Sodalösung (R., DE L.). Beim Kochen von Vitexin (Syst. No. 4865) mit verd. Salpetersäure (PERKIN, *Soc.* **73**, 1025). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 242°

bis 243° (S., *A*. **367**, 351), ca. 245° (R., DE L.), 245—246° (JACKSON, ITTNER, *Am*. **19**, 33). Wenig löslich in kaltem, besonders säurehaltigem Wasser, ziemlich reichlich in heißem, leicht in Alkohol und Äther (S., *A*. **163**, 37). — Monokaliumsalz $KC_7H_3O_7N_2$. Schmale gelbe Blättchen. Löst sich in 135 Tln. Wasser von 16,5° (S., *A*. **163**, 40). — Orangerotes Dikaliumsalz $K_2C_7H_2O_7N_2 + 1^1/_2 H_2O$. Scheidet sich mitunter neben dem roten Dikaliumsalz aus (S., *A*. **367**, 352). Orangerote Nadeln. Verwandelt sich in Gegenwart seiner wäßr. Lösung in das gelbe Salz $K_2C_7H_2O_7N_2 + 2^1/_2 H_2O$ (s. u.). — Rotes Dikaliumsalz $K_2C_7H_2O_7N_2 + 2 H_2O$. Beim Verdunsten einer Lösung des Dikaliumsalzes bei 75° (S., *A*. **367**, 351). Kleine rote Blättchen oder Tafeln. Triklin (S., *A*. **163**, 39). Löslich in 3,1 Tln. Wasser von 16,5° (S., *A*. **163**, 39). Geht in feuchtem Zustand allmählich in das gelbe Salz über. — Gelbes Dikaliumsalz $K_2C_7H_2O_7N_2 + 2^1/_2 H_2O$. Beim Verdunsten einer Lösung des Dikaliumsalzes bei Zimmertemperatur oder auch beim feuchten Aufbewahren des roten Salzes aus diesem (S., *A*. **367**, 351). Gelbe Nadeln. — $AgC_7H_3O_7N_2$. Orangefarbene Nadeln (S., *A*. **163**, 43). — $Ag_2C_7H_2O_7N_2$. Braune Nadeln (S., *A*. **163**, 42). — $CaC_7H_2O_7N_2 + 2 H_2O$. Gelblich-orangefarbene Oktaeder. Schwer löslich in Wasser (J., I.). — $Ba(C_7H_3O_7N_2)_2 + 5 H_2O$. Gelbe Nadeln (S., *A*. **163**, 41). — $BaC_7H_2O_7N_2 + 3^1/_2 H_2O$. Tiefgelbe Nadeln (S., *A*. **163**, 41).

3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoesäure, 3.5-Dinitro-anissäure $C_8H_6O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B*. Man trägt 40 Tle. reine 3-Nitro-anissäure (S. 181) in ein kalt gehaltenes Gemisch von 140 g Salpetersäure (D: 1,5) und 160 g konz. Schwefelsäure ein, läßt 48 Stdn. stehen, fällt dann mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Soda aus (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B*. **10**, 1255). — *Darst*. Aus 1 Tl. 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure in methylalkoholischer Lösung mit einer Lösung von 0,3 Tln. Natrium in Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (ULLMANN, *A*. **366**, 94). — Farblose Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 181° (U.), 181—182° (SA., R.). Leicht löslich in heißem Wasser und Benzol, kaltem Alkohol und Eisessig (U.). — Gibt bei der Destillation im Vakuum 3.5-Dinitro-anissäure-methylester (s. u.) und 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (S. 183) (POLLAK, FELDSCHAREK, *M*. **29**, 147). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° oder durch Kochen mit Natronlauge in Methylalkohol und 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (SA., R.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° wird 2.6-Dinitro-phenol gebildet (SA., R.). Geht beim Kochen mit starkem Ammoniak sofort in 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) über (SA., *A*. **163**, 57). Beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure entsteht 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester (SA.). Der Äthylester der 3.5-Dinitro-anissäure entsteht dagegen durch Einw. von Äthyljodid auf ihr Silbersalz (SA.). Beim Versetzen von 6 g 3.5-Dinitro-anissäure, gelöst in 20 ccm absol. Alkohol, mit Natriumäthylat (0,5 g Natrium, 25 ccm Alkohol) und Zusatz (nach einer halben Stunde) von 125 ccm Ligroin entsteht ein purpurfarbener Niederschlag $NaC_8H_5O_7N_2 + C_2H_5ONa$, der bei 110° 1 Mol. Alkohol verliert (JACKSON, ITTNER, *Am*. **19**, 210). — Salze: SA. $KC_8H_5O_7N_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_8H_5O_7N_2$. Fast farblose Nadeln.

3.5-Dinitro-4-äthoxy-benzoesäure $C_9H_8O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B*. Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure durch Natriumäthylat (ULLMANN, *A*. **366**, 94). Entsteht in kleiner Menge, wenn eine mit Chlorwasserstoff in der Kälte gesättigte alkoh. Lösung von 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure-äthylester (Syst. No. 1905) auf 100° erhitzt wird (JACKSON, ITTNER, *Am*. **19**, 215). — Prismen (aus Alkohol). F: 192° (J., I.). Schwer löslich in kaltem Ligroin und Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Äther, Aceton und Essigester (J., I.).

3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure-methylester $C_8H_6O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B*. Aus 4-Oxy-benzoesäure-methylester durch Salpetersäure (D: 1,52) zwischen 10° und 20° (REVERDIN, *Bl*. [4] **3**, 592; *C*. **1908** II, 159). — Prismatische Nadeln. F: 115—116°. — Wird beim Kochen mit Sodalösung verseift.

3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3.5-Dinitro-anissäure-methylester $C_9H_8O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B*. Durch Destillation der 3.5-Dinitro-anissäure (s. o.) bei ca. 12 mm Druck, neben 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (POLLAK, FELDSCHAREK, *M*. **29**, 147). — F: 55—61°.

3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_8O_7N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Durch Behandeln der 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (SALKOWSKI, *A*. **163**, 44). Durch Versetzen einer Lösung von 30 g 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester in 140 g Salpetersäure (D: 1,40) mit 160 g konz. Schwefelsäure (THIEME, *J. pr*. [2] **43**, 460). Aus 4-Oxy-benzoesäure-äthylester durch Salpetersäure (D: 1,52) zwischen 10° und 20° (REVERDIN, *Bl*. [4] **3**, 592; *C*. **1908 II**, 159). — Nadeln (aus heißem Wasser oder aus Alkohol). F: 87° (S.). Zerlegt kohlensaure Salze (S.). — Gibt mit KCN in wäßr.-alkoh. Lösung bei kurzem Erwärmen auf 80° eine Verbindung $C_9H_7O_7N_2K + 2 HCN$ (S. 185); bei längerem Erwärmen entsteht das Kaliumsalz des 6-Nitro-5-oxy-4-hydroxylamino-benzol-

[carbonsäure - äthylester] - (2) - [carbonsäure - amid] - (3) - [carbonsäure-nitrils]-(1) (Syst. No. 1939) (s. nebenstehende Formel) (BORSCHE, BÖCKER, *B.* **37**, 4395). — $KC_9H_7O_7N_2$. Gelbe Nadeln. Löslich in 113 Tln. kaltem Wasser und in 327 Tln. 92%igem Alkohol (S.). — $AgC_9H_7O_7N_2$. Gelbrote Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem, unlöslich in Alkohol (S.).

$CO_2 \cdot C_2H_5$; $NC \cdot$; $\cdot CO \cdot NH_2$; $O_2N \cdot$; $\cdot NH \cdot OH$; OK

Verbindung $C_{11}H_9O_7N_4K = C_9H_7O_7N_2K + 2HCN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). — Gebt beim Umkrystallisieren aus Wasser meist in das Kaliumsalz des 6-Nitro-5-oxy-4-hydroxylamino-benzol-[carbonsäure-äthylester]-(2)-bis-[carbonsäure-nitrils]-(1.3) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1939) über (Bo., Bö.).

$CO_2 \cdot C_2H_5$; $NC \cdot$; $\cdot CN$; $O_2N \cdot$; $\cdot NH \cdot OH$; OK

3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3.5-Dinitro-anissäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3.5-Dinitro-anissäure und Äthyljodid (SALKOWSKI, *A.* **163**, 59). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Äther). Monoklin. F: 79°.

3.5-Dinitro-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure-äthylesters und Äthyljodid (SALKOWSKI, *A.* **163**, 48). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56° (THIEME, *J. pr.* [2] **43**, 461), 59° (S.). — Gibt mit Natriumäthylat eine ziemlich beständige rosafarbene Verbindung (JACKSON, ITTNER, *Am.* **19**, 199, 208). Zerfällt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° in Alkohol und 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (S.).

Derivate von Schwefelanalogen der 4-Oxy-benzoesäure.

4-Äthylmercapto-benzoesäure $C_9H_{10}O_2S = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht aus Äthylphenylsulfid, Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2; man verseift es mit alkoh. Kali (AUWERS, BEGER, *B.* **27**, 1739). Man lagert das anti-4-Äthylmercapto-benzophenon-oxim $C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ (Bd. VIII, S. 164, Zeile 13 v. o.) in äther. Lösung durch PCl_5 in das Anilid der 4-Äthylmercapto-benzoesäure um und verseift dieses durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150—160° (AU., B., *B.* **27**, 1736). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol, sehr schwer in Ligroin.

4-Äthylsulfon-benzoesäure $C_9H_{10}O_4S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei langsamem Erwärmen von 4-Äthylmercapto-benzaldehyd $C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 84) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 279). — Blättchen. F: 211°. Löslich in Wasser. — $AgC_9H_9O_4S$.

4-Phenylmercapto-benzoesäure, Diphenylsulfid-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumthiophenolat auf diazotierte 4-Amino-benzoesäure und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Erwärmen (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 424). — Platten (aus Alkohol). F: 177° (korr.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in viel Wasser 4-Phenylsulfon-benzoesäure. — $Ba(C_{13}H_9O_2S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Platten (aus Wasser). Wenig löslich in kochendem Wasser.

4-Phenylsulfon-benzoesäure, Diphenylsulfon-carbonsäure-(4), Sulfobenzid-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{10}O_4S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 418) mit der theoretischen Menge $KMnO_4$, gelöst in viel Wasser (MICHAEL, ADAIR, *B.* **11**, 119). Durch Oxydation von rohem Phenyltolylsulfon (Gemisch von o- und p-Verbindung) mit etwas mehr als der berechneten Menge $KMnO_4$ in viel siedendem Wasser (CANTER, *Am.* **25**, 100; ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 730, 735; WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 418, 426). Beim Erhitzen von 4-Phenylmercapto-benzoesäure mit Kaliumpermanganat in viel Wasser (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 425). — *Darst.* Man löst 5 Tle. Phenyl-p-tolyl-sulfon in Eisessig und setzt eine Lösung von 8 Tln. Chromsäure in Eisessig hinzu, kocht 2 Stdn., destilliert den Eisessig ab und reinigt, indem man durch Kochen mit Sodalösung auflöst und durch Säure wieder ausfällt (NEWELL, *Am.* **20**, 304). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 267—268° (CA.), 273° (unkorr.) (NE.), 277° (korr.) (WEE., DOU.; UL., LE., *B.* **38**, 735). Leicht löslich in Alkohol (CA.; WEE., DOU.), löslich in heißem Eisessig (NE.) und Nitrobenzol (MI., AD.; NE.), sehr wenig löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (MI., AD.) und Äther (NE.). — $NaC_{13}H_9O_4S + {}^1/_4 H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (NE.). — $Cu(C_{13}H_9O_4S)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Platten oder dunkelgrünes Pulver. Färbt sich bei Abgabe des Krystallwassers hellblau; ziemlich schwer löslich in Wasser (CA.). — $AgC_{13}H_9O_4S$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser (MI., AD.). — $Mg(C_{13}H_9O_4S)_2 + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (CA.). — $Ca(C_{13}H_9O_4S)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Wird bei 165° wasserfrei (WEE., DOU.). — $Sr(C_{13}H_9O_4S)_2 + 3H_2O$. Blättchen. Leicht

löslich in Wasser (CA.). — $Ba(C_{13}H_9O_4S)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. Wird bei 165° wasserfrei (WEE., DOU.). Leicht löslich in Wasser (CA.). — $Zn(C_{13}H_9O_4S)_2 + 3 H_2O$. Nadeln (CA.).

S-[4-Carboxy-phenyl]-thioglykolsäure, [S-Phenyl-thioglykolsäure]-p-carbonsäure, [4-Sulfhydryl-benzoesäure]-S-essigsäure $C_9H_8O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen einer mit Sodalösung neutralisierten Benzoldiazothioglykolsäure-p-carbonsäure (Syst. No. 2201) (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 279). — Gelbliche Flocken. F: 267—269° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Diphenylsulfon-dicarbonsäure-(4.4'), Sulfobenzid-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_{10}O_6S = O_2S(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von p.p-Ditolylsulfon (Bd. VI, S. 419) mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (MICHAEL, ADAIR, *B.* **11**, 121) oder von Bis-[4-brommethyl-phenyl]-sulfon (Bd. VI, S. 427) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (GENVRESSE, *Bl.* [3] **9**, 709). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt über 300°; unlöslich in Wasser (G.), in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Kälte, sehr wenig löslich bei Siedehitze, leichter löslich in heißem Nitrobenzol (MI., AD.). — $Ag_2C_{14}H_8O_6S$. Niederschlag (G.). — Bariumsalz. Krystalle (MI., AD.).

[(S-Phenyl-thioglykolsäure)-p-carbonsäure]-dimethylester, [4-Sulfhydryl-benzoesäure-methylester]-S-essigsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_4S = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [S-Phenyl-thioglykolsäure]-p-carbonsäure (s. o.) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 280). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63—64°.

[(S-Phenyl-thioglykolsäure)-p-carbonsäure]-diäthylester, [4-Sulfhydryl-benzoesäure-äthylester]-S-essigsäureäthylester $C_{13}H_{16}O_4S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroin). F: 98° (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 280).

4-Phenylsulfon-benzoylchlorid, Diphenylsulfon-carbonsäure-(4)-chlorid $C_{13}H_9O_3ClS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch allmähliches Erhitzen von 4-Phenylsulfon-benzoesäure mit PCl_5 auf 200° (NEWELL, *Am.* **20**, 307; WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 427). — Platten (aus Petroläther oder Ligroin), Nadeln (aus Petroläther oder Äther). F: 145,2° bis 145,8° (N.), 146—147° (korr.) (W., D.). Löslich in trocknem Benzol und Äther in der Wärme, unlöslich in Petroläther (Kp: 30—50°) (N.). — Beim Kochen mit Wasser entsteht 4-Phenylsulfon-benzoesäure (N.). Beim Stehen mit konz. Ammoniak wird 4-Phenylsulfon-benzamid gebildet (N.).

4-Äthylmercapto-benzamid $C_9H_{11}ONS = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch langsames Eintragen von 1 Tl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Tl. Äthylphenylsulfid, 1 Tl. Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31) und 2 Tln. CS_2 und Erwärmen auf 30—40° (AUWERS, BEGER, *B.* **27**, 1739). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

4-Phenylsulfon-benzamid, Diphenylsulfon-carbonsäure-(4)-amid $C_{13}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 24-stdg. Stehen des 4-Phenylsulfon-benzoylchlorids mit starkem Ammoniak (NEWELL, *Am.* **20**, 308; WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 428). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242—243° (N.), 248,3—248,8° (korr.) (W., D.). Unlöslich in heißem Äther und Petroläther (Kp: 80—110°) (N.), ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser (W., D.).

3-Nitro-4-phenylsulfon-benzoesäure, 2-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_6NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 3 g Benzolsulfinsäure mit 4,3 g 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure in Gegenwart von 3,5 g Natriumacetat und etwas Alkohol im Druckrohr 3 Stdn. auf 150° (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1155). — Schwach gelb gefärbte Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 255 und 260°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

3.5-Dinitro-4-phenylsulfon-benzoesäure, 2.6-Dinitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) $C_{13}H_8O_8N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5 g Benzolsulfinsäure mit 5,1 g 4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure in alkoh. Lösung unter Zusatz von 3,6 g entwässertem Natriumacetat (ULLMANN, PASDERMADJIAN, *B.* **34**, 1155). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

[4-Methoxy-benzoesäure]-[N.N-dimethyl-dithiocarbamidsäure]-anhydrid, Monothioanissäure-[N.N-dimethyl-monothiocarbamidsäure]-anhydrid $C_{11}H_{13}O_2NS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Anisoylchlorid auf das Dimethylaminsalz der N.N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure (Bd. IV, S. 75) (v. BRAUN, *B.* **36**, 3525). — Gelb. F: 78—80°. Zersetzt sich nach mehreren Wochen.

4-Methoxy-thiobenzamid, Thioanissäure-amid $C_8H_9ONS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(SH):NH$. *B.* Beim Erhitzen von Anissäurenitril und alkoh. Ammoniumsulfid im Druckrohr auf 100° (REHLÄNDER, *B.* **27**, 2159). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 148—149°. — Gibt beim Erhitzen mit Äthylenbromid 2-[4-Methoxy-phenyl]-thiazolin $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{matrix} \diagup S - CH_2 \\ \diagdown N - CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4222).

4-Äthoxy-thiobenzamid $C_9H_{11}ONS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(SH):NH$. *B.* Aus Benzoyl-isothiocyanat (Bd. IX, S. 222) und Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ (WHEELER, *Am.* **26**, 360). — Platten (aus Benzol). F: 158°.

4-Methoxy-dithiobenzoesäure, Dithioanissäure $C_8H_8OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot SH$. *B.* Man behandelt Anisaldehyd mit Hydrodisulfid und einem Kondensationsmittel wie $ZnCl_2$ oder Chlorwasserstoff und löst das entstehende harzige Produkt in Alkali (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780). — Rosafarbige Kryställchen, die sich rasch oxydieren. — Zinksalz. Orangerote Krystalle. — Quecksilbersalz. Braune Nadeln. — Bleisalz. Orangegelbe Nadeln (aus Xylol). — Wismutsalz. Gelb.

Methylester $C_9H_{10}OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS_2 \cdot CH_3$. Lachsrote Blättchen. F: 31° (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780).

Äthylester $C_{10}H_{12}OS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$. Rote Krystalle (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780).

Bis-[4-methoxy-thiobenzoyl]-disulfid, Bis-thioanisoyl-disulfid $C_{16}H_{14}O_2S_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation des Kaliumsalzes der Dithioanissäure mit Jodjodkaliumlösung (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780). — Rote Krystalle (aus Aceton). F: 163°.

4. ***Derivat einer Oxybenzolcarbonsäure*** $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, ***von dem es unbestimmt ist, ob es von der 2-, 3- oder 4-Oxy-benzoesäure abzuleiten ist.***

3'-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(2 oder 3 oder 4) $C_{13}H_9O_6NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von [3-Nitro-phenyl]-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 428) mit Chromsäure in Eisessig (LIMPRICHT, *A.* **278**, 259). — Blättchen (aus Benzol). F: 269°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Aceton. — $Ba(C_{13}H_8O_6NS)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich.

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$.

1. ***2-Oxy-phenylessigsäure, 2-Oxy-α-toluylsäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-mandelsäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (BAEYER, FRITSCH, *B.* **17**, 974; FRITSCH, Dissertation [München 1888], S. 16). Durch Kochen von 2-Methoxy-mandelsäure-nitril mit der 8-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 828). Neben β-[2-Oxy-phenyl]-äthylalkohol und anderen Produkten durch Erhitzen von Cumaron mit Ätzkali und Alkohol auf 200° (STOERMER, KAHLERT, *B.* **34**, 1809). Beim Erhitzen des bei der Einw. von alkoh. Kali auf Cumarondichlorid entstehenden, bei 195—205° siedenden Gemisches von 2- und 3-Chlor-cumaron (vgl. ST., *A.* **312**, 320) mit alkoh. Kalilauge oder mit Natriumäthylat im Autoklaven auf 180° (ST., *A.* **313**, 80, 83). Durch 20-stdg. Erhitzen von 2-Brom-cumaron $C_6H_4 \lt \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} \gt CBr$ mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 190—200° in fast quantitativer Menge (ST., KA., *B.* **35**, 1636). In der gleichen Weise, jedoch in geringerer Ausbeute aus 3-Brom-cumaron $C_6H_4 \lt \begin{matrix} CBr \\ O \end{matrix} \gt CH$, neben 2-Äthoxy-phenylessigsäure und anderen Produkten (ST., KA., *B.* **35**, 1637). Durch Reduktion von 2-Nitro-cumaron mit Zinn und konz. Salzsäure (ST., KA., *B.* **35**, 1643). Durch Kochen von 2-[Carbäthoxy-amino]-cumaron $C_6H_4 \lt \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} \gt C \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4 \lt \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} \gt C:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2463) mit konz. Salzsäure oder mit alkoh. Kali (ST., CALOV, *B.* **34**, 774). — Nadeln (aus Äther), Prismen (aus Chloroform). F: 137° (BAEYER, FRITSCH), 144—145° (ST., *A.* **313**, 83), 147° (Cz., v. Ko., L.). Siedet bei 240—243°, dabei in das Lacton $C_6H_4 \lt \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} \gt CO$ (Syst. No. 2463) übergehend (B., FR.; ST., *A.* **313**, 84). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Äther, schwer in kaltem Chloroform (ST., *A.* **313**, 83). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (B., FR.). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration")

als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 752. 2-Oxy-phenylessigsäure gibt mit Bromessigsäureäthylester und Natriumäthylat die nicht in reinem Zustande isolierte 2-[Carbäthoxy-methoxy]-phenylessigsäure (Cz., v. Ko., L.). Das Natriumsalz liefert mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 100° 2-Oxy-stilben-α-carbonsäure (Syst. No. 1090) und deren Lacton (Syst. No. 2468) (Cz., v. Ko., L.). Ähnlich verläuft die Reaktion mit methoxylierten Benzaldehyden (Cz., v. Ko., L.). — $NaC_8H_7O_3 + H_2O$. Krystallwarzen (ST., *A.* **313**, 84). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser (ST., *A.* **313**, 84).

2-Methoxy-phenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 1,5 g 2-Oxy-phenylessigsäure in Methylalkohol mit 0,6 g Natrium in wenig Methylalkohol und 5 g Methyljodid im geschlossenen Rohr 2 Stdn. auf 100° und verseift den entstandenen 2 Methoxy-phenylessigsäure-methylester mit konz. Natronlauge (FRITSCH, Dissertation München [1888], S. 18). Das 2-Methoxy-phenylessigsäure-nitril entsteht beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Methyl-[2-chlormethyl-phenyl]-äther mit einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanid auf dem Wasserbade, neben Äthyl-[2-methoxy-benzyl]-äther; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit 6 Tln. ca. 15%igem alkoh. Kali und 1 Tl. Wasser unter Druck auf 100° (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 166). 2-Methoxy-phenylessigsäure entsteht auch bei der Einw. von alkoh. Kali auf β.β-Dichlor-2-methoxy-styrol (Bd. VI, S. 561) (LEBEDEW, Ж. **32**, 206; *C.* **1900** II, 326). Durch Kochen von 2-Methoxy-mandelsäurenitril mit der 4-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (CZAPLICKI, V. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 828 Anm.). Man kocht das aus 2-Methoxy-benzaldehyd, Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entstehende 2-Phenyl-4-[2-methoxy-benzal]-oxazolon $\begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C\cdot CO\cdot O\\ \qquad\qquad N{=\!=}C\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 4300) mit 10%iger Natronlauge im Wasserstoffstrom und versetzt nach dem Erkalten mit 10%iger H_2O_2-Lösung (MAUTHNER, *A.* **370**, 374). — Spieße (aus Wasser). F: 124° (P., W., B.), 123° (LE.), 120,5° (FR.). Schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Aceton, heißem Toluol und Benzol (P., W., B.). — Das Natriumsalz liefert mit Benzaldehyd und Acetanhydrid bei 100° 2-Methoxy-stilben-α-carbonsäure (Cz., v. K., LA.). Mit Veratrumaldehyd entsteht analog 2.3'.4'-Trimethoxy-stilben-α-carbonsäure (Cz., v. K., LA.).

2-Äthoxy-phenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Äthylieren der 2-Oxy-phenylessigsäure (STOERMER, *A.* **313**, 82). Neben 2-Oxy-phenylessigsäure und anderen Produkten beim Erhitzen des Gemisches von 2- und 3-Chlor-cumaron (vgl. ST., *A.* **312**, 320) mit Natriumäthylat (ST., *A.* **313**, 82). Durch Erhitzen von 3-Brom-cumaron mit alkoh. Kali auf 190—200°, neben 2-Oxy-phenylessigsäure und anderen Produkten (ST., KAHLERT, *B.* **35**, 1637). — Nadeln (aus Ligroin). F: 103—104°; ziemlich schwer löslich in Wasser (ST., *A.* **313**, 82).

2-[Carboxy-methoxy]-phenylessigsäure $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2-Oxy-phenylessigsäure oder ihr Lacton mit Bromessigsäureäthylester und Natriumäthylatlösung und verseift die entstandene Estersäure mit alkoh. Kalilauge (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 829). — Nadeln (aus Chloroform). F: 158—159°. Schwer löslich in Chloroform.

2-[Carbäthoxy-methoxy]-phenylessigsäure-äthylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der 2-[Carboxy-methoxy]-phenylessigsäure mit Alkohol und HCl (Cz., v. K., L., *B.* **42**, 830). — Nadeln (aus Ligroin). F: 48—49°.

2-Oxy-phenylessigsäure-amid $C_8H_9O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der 2-Oxy-phenylessigsäure beim Lösen in konz. Ammoniak (STOERMER, *A.* **313**, 86). — Blättchen (aus Alkohol und Chloroform). F: 116—117° (ST.), 118° (AUWERS, *B.* **40**, 3512 Anm.). — Liefert nach SCHOTTEN-BAUMANN 2-Benzoyloxy-phenylessigsäure-amid (AU., *B.* **40**, 3512).

2-Benzoyloxy-phenylessigsäure-amid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Oxy-phenylessigsäure-amid, Benzoylchlorid und NaOH (AUWERS, *B.* **40**, 3512). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162—164°. Leicht löslich in Eisessig und Äther, mäßig in Methylalkohol und Äthylalkohol, Benzol und Ligroin. Unlöslich in Alkalien. — Wird von kalter konz. Schwefelsäure in 2-Oxy-phenylessigsäure-amid zurückverwandelt. Gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 125° 2-Benzoyloxy-phenylessigsäure-nitril.

2-Oxy-phenylessigsäure-nitril, o-Oxy-benzylcyanid $C_8H_7ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Verseifen des 2-Benzoyloxy-phenylessigsäure-nitrils mit alkoh. Natronlauge (AUWERS, *B.* **40**, 3513). — Nädelchen (aus Ligroin + Benzol). F: 117—119°. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer Ligroin und Petroläther, ziemlich leicht in heißem Wasser.

2-Methoxy-phenylessigsäure-nitril, o-Methoxy-benzylcyanid $C_9H_9ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Neben Äthyl-[2-methoxy-benzyl]-äther durch 2-stdg. Kochen von Methyl-[2-chlormethyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 359) mit wäßr.-alkoh. Kaliumcyanid (PSCHORR,

WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 166). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 68°. Kp_{15}: 141° bis 143° (korr.). Der Dampf riecht widerwärtig, Blausäure und Benzylcyanid ähnelnd.

2-Benzoyloxy-phenylessigsäure-nitril, o-Benzoyloxy-benzylcyanid $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen des 2-Benzoyloxy-phenylessigsäure-amids mit P_2O_5 auf 125° (AUWERS, *B.* **40**, 3513). — Nadeln (aus Ligroin). F: 50°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich.

2-Oxy-phenylessigsäure-hydrazid $C_8H_{10}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton der 2-Oxy-phenylessigsäure und verd. wäßr. Hydrazinhydratlösung beim Kochen (STOERMER, *A.* **313**, 86). — Blättchen (aus Chloroform oder Benzol), Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°.

5(?)-Chlor-2-oxy-phenylessigsäure $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dichlorcumaron vom Schmelzpunkt 72° (Syst. No. 2367) mit alkoh. Kalilauge unter Druck (STOERMER, *A.* **313**, 88). — Nadeln (aus Wasser). F: 129,5°. — Liefert bei der Destillation ein bei 23° schmelzendes Lacton, das auch in einer höherschmelzenden Modifikation zu existieren scheint.

5-Brom-2-methoxy-phenylessigsäure $C_9H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen ihres Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf 100—110° (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3500). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135° (unscharf). — Das Natriumsalz gibt mit 2-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 261) in Gegenwart von Acetanhydrid bei 100—110° 5-Brom-2'-nitro-2.3'.4'-trimethoxy-stilben-α-carbonsäure (Syst. No. 1148) und etwas 5-Brom-2'-nitro-2.3'.4'-trimethoxy-stilben (Bd. VI, S. 1138).

Nitril, 5-Brom-2-methoxy-benzylcyanid $C_9H_8ONBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von Methyl-[4-brom-2-chlormethyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 360) mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3500). — Fast farblose Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 65°.

5-Nitro-2-oxy-phenylessigsäure $C_8H_7O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Nitromalondialdehyd und Lävulinsäure, gelöst in NaOH (HILL, *Am.* **24**. 10). — Nadeln. F: 160—162° (bei raschem Erhitzen). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen auf 148—149° ein Lacton.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-phenylessigsäure in 3%iger absol. alkoh. Salzsäure (HILL, *Am.* **24**, 12). — Flache Prismen oder Platten (aus Alkohol). F: 154—155° (korr.). Sehr wenig löslich in Ligroin und Äther, leichter in Chloroform und Benzol.

2. ***3-Oxy-phenylessigsäure, 3-Oxy-α-toluylsäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer sauren Lösung von 3-Amino-phenylessigsäure mit Natriumnitrit (H. SALKOWSKI, *B.* **17**, 507). Das Nitril (s. u.) entsteht beim Kochen einer Lösung von 3-Amino-phenylessigsäurenitril in verd. Salzsäure mit der berechneten Menge $NaNO_2$; man verseift es durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (H. S., *B.* **17**, 506). Man läßt Kaliumcyanid auf die Disulfitverbindung des 3-Methoxy-benzaldehyds einwirken und kocht das Reaktionsprodukt mit Jodwasserstoffsäure (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 831). Durch 2—3-stdg. Erhitzen der (durch Kondensation von Glutaconsäurediäthylester mit Natriumäthylat, nachfolgende Oxydation mit Brom und Verseifung erhältlichen) Oxy-dicarboxy-phenylessigsäure (Syst. No. 1183) mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° (v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER, *B.* **37**, 2121; vgl. CURTIS, KENNER, *Soc.* **105** [1914], 285). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 129° (H. S.; v. P., B., O.). Äußerst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther; in der wäßr. Lösung erzeugt Eisenchlorid eine violette, bald verblassende Farbe (H. S.). — Gibt mit Bromwasser 2.4.6-Tribrom-3-oxy-phenylessigsäure (v. P., B., O.).

3-Oxy-phenylessigsäure-nitril, m-Oxy-benzylcyanid $C_8H_7ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Tafeln (aus Wasser). F: 52—53°; leicht löslich in heißem Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Äther; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (H. SALKOWSKI, *B.* **17**, 506).

2.4.6-Tribrom-3-oxy-phenylessigsäure $C_8H_5O_3Br_3 = HO \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der (durch Kondensation von Glutaconsäurediäthylester mit Natriumäthylat, folgende Oxydation mit Brom und Verseifung erhältlichen) Oxy-dicarboxy-phenylessigsäure (Syst. No. 1183) oder aus 3-Oxy-phenylessigsäure beim Behandeln mit Bromwasser (v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER, *B.* **37**, 2121; vgl. CURTIS, KENNER, *Soc.* **105** [1914], 285). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 237° (Bräunung). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

3. ***4-Oxy-phenylessigsäure, 4-Oxy-α-toluylsäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *V. und B.* 4-Oxy-phenylessigsäure findet sich im Menschenharn (aus 25 Liter Harn wurde $^1/_2$ g Säure erhalten) (BAUMANN, *B.* **13**, 280). Im Harn von Kaninchen, die mit Tyrosin gefüttert wurden (BLENDERMANN, *H.* **6**, 258). Wurde in einem jauchigen pleuritischen Exsudat nachgewiesen (BRIEGER, *H.* **5**, 367). Entsteht beim Faulen von Serumalbumin in sehr verd. Sodalösung unter Luftabschluß (H. SALKOWSKI, *B.* **12**, 1441; E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *B.* **13**, 190). Beim Faulen von Wolle in sehr verd. Sodalösung in Gegenwart von etwas faulender Fleischflüssigkeit (E. SA., H. SA., *B.* **12**, 650). 4-Oxy-phenylessigsäure entsteht aus 4-Amino-phenylessigsäure in verd. Schwefelsäure mit Kaliumnitrit (H. SA., *B.* **12**, 1438). Das Nitril entsteht aus 4-Amino-phenylessigsäure-nitril in saurer Lösung durch Natriumnitrit; man verseift es durch Erwärmen mit Salzsäure (H. SA., *B.* **17**, 506). 4-Oxy-phenylessigsäure entsteht auch beim Kochen von 4-Methoxy-mandelsäure-nitril mit Jodwasserstoffsäure (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 831). Beim Kochen von Genistein (Syst. No. 2556) mit Kalilauge, neben Phloroglucin (PERKIN, NEWBURY, *Soc.* **75**, 834). Man kocht 5 g des aus 4-Oxy-benzaldehyd, Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhältlichen 2-Phenyl-4-[4-acetoxy-benzal]-oxazolons
$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot O$
$N{=\!=}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4300) (vgl. ERLENMEYER jun., HALSEY, *A.* **307**, 139; ERL. jun., *A.* **337**, 265, 286) mit 50 ccm 10%iger Natronlauge 5 Stdn. im Wasserstoffstrom und versetzt unter Eiskühlung mit 20 ccm Eisessig und 25 ccm 10%iger H_2O_2-Lösung (MAUTHNER, *A.* **370**, 372). Das Nitril entsteht, wenn man 1 Tl. Sinalbin (Syst. No. 4776) in 10 Tln. Wasser mit einer Lösung von 0,367 Tln. Silbernitrat 12 Stdn. stehen läßt und den hierbei sich ausscheidenden Niederschlag in wäßr. Suspension mit H_2S behandelt; man filtriert von dem Schwefel und Schwefelsilber ab und entzieht der abfiltrierten Lösung, die saures schwefelsaures Sinapin (Syst. No. 1141) und das Nitril der 4-Oxy-phenylessigsäure enthält, dieses durch Ausschütteln mit Äther; man verseift das Nitril durch Kochen mit Kalilauge (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* **199**, 155, 158; H. SA., *B.* **22**, 2137). — Flache Nadeln (aus Wasser). F: 148° (E. SA., H. SA., *B.* **12**, 650). Unzersetzt flüchtig (H. SA., *B.* **12**, 1439). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (H. SA., *B.* **12**, 1439). Gibt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die sich sofort in ein schmutziges Graugrün umwandelt (H. SA., *B.* **12**, 1439). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 752. — Liefert bei der trocknen Destillation oder beim Glühen mit Natronkalk p-Kresol (H. SA., *B.* **12**, 1440). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol und HCl: GYR, *B.* **41**, 4314. — 4-Oxy-phenylessigsäure, innerlich genommen, wird im Harn zum großen Teil unverändert ausgeschieden (SCHOTTEN, *H.* **7**, 27). Auch bei der Verfütterung an Hunde gehen beträchtliche Mengen 4-Oxy-phenylessigsäure unverändert in den Harn über; bisweilen findet sich neben dieser eine bei 153° schmelzende Säure (Oxyphenacetursäure) (E. SA., H. SA., *H.* **7**, 172). — Ammoniumsalz. Nadeln (H. SA., *B.* **12**, 1439). — $AgC_8H_7O_3$. Nadeln (aus Wasser) (H. SA., E. SA., *B.* **12**, 650; H. SA., *B.* **12**, 1439; W., L.). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$ (H. SA., *B.* **12**, 1440; W., L.). Tafeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W., L.). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$ (W., L.; H. SA., *B.* **22**, 2138). Prismen (aus Wasser). Triklin (BODEWIG, *A.* **199**, 159). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W., L.). — $Pb(C_8H_7O_3)_2$. Krystalldrusen (aus heißer konz. wäßr. Lösung) (H. SA., *B.* **12**, 1440). — $Pb(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Bräunlichgelbe Krystalle (aus kalter konz. wäßr. Lösung) (H. SA., *B.* **12**, 1440).

4-Methoxy-phenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylessigsäure-nitril durch Kochen mit konz. wäßr. Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* **117**, 246) oder durch Erhitzen mit wäßr.-alkoh. Kali auf 100° (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 172). Durch Oxydation des 4-Methoxy-phenylacetaldehyds (Bd. VIII, S. 95) mit Ag_2O in Gegenwart von Kalkmilch (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 351). Durch Oxydation von Esdragol (Bd. VI, S. 571) mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (BERTRAM, WALBAUM, *Ar.* **235**, 179, 182). Aus Methyl-[4-methoxy-benzyl]-keton (Bd. VIII, S. 106) durch alkal. Bromlösung (WALLACH, MÜLLER, *A.* **332**, 325). Man kocht das aus 4-Methoxy-benzaldehyd, Hippursäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhältliche 2-Phenyl-4-[4-methoxy-benzal]-oxazolon
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\cdot O$
$N{=\!=}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4300) (vgl. ERLENMEYER jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 296) mit NaOH in Wasserstoffatmosphäre und gibt zu der erkalteten und mit Eisessig versetzten Lösung H_2O_2 (MAUTHNER, *A.* **370**, 374). — Blättchen (aus Wasser). F: 85—86° (C.), 86° (P., Wo., B.; WA., MÜ.). Leicht löslich in kaltem Wasser (WA., MÜ.), sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser (C.), leicht löslich in Alkohol und Äther (C.). — $AgC_9H_9O_3$. Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (C.).

4-Äthoxy-phenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man führt 4-Oxy-phenylessigsäure in den Äthylester über, erhitzt diesen mit Äthyljodid und KOH

und verseift das Reaktionsprodukt (H. SALKOWSKI, *B.* **12**, 1440). Aus 4-Äthoxy-phenylessigsäure-nitril durch Verseifung mit alkoh. Kali (WERNER, *A.* **322**, 149). Man erhitzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-phenylessigsäure-nitril und 2 Mol.-Gew. Diäthylsulfat etwa $^1/_2$ Stde. mit 4 Mol.-Gew. KOH unter Rückfluß zum Sieden, filtriert das beim Erkalten sich abscheidende 4-Äthoxy-phenylessigsäure-amid ab und fällt das Filtrat durch Mineralsäuren (WERNER, *A.* **322**, 151). — Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 89° (W.), 88° (H. S.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W.).

4-Oxy-phenylessigsäure-methylester $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung der 4-Oxy-phenylessigsäure (H. SALKOWSKI, *B.* **22**, 2140). — Erstarrt nicht im CO_2-Äther-Gemisch. $Kp_{760,5}$: 310° (korr.). D_4^0: 1,1947; D_4^{15}: 1,1866; D_4^{30}: 1,1786. n_D^{18}: 1,5338.

4-Methoxy-phenylessigsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 4-Oxy-phenylessigsäure mit 2 Mol.-Gew. KOH und 2 Mol.-Gew. CH_3I auf 100° (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 172). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{23}: 155—157°; Kp_{760}: 263—265° (korr.) (P., W., B.); Kp_{16}: 142—143°; Kp: 261—262°; D^0: 1,135 (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 351).

4-Oxy-phenylessigsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine alkoh. Lösung der 4-Oxy-phenylessigsäure (H. SALKOWSKI, *B.* **22**, 2140). — Öl. Erstarrt nicht im CO_2-Äther-Gemisch. $Kp_{760,5}$: 314° (korr.). D_4^0: 1,1385; $D_4^{9,5}$: 1,1304; $D_4^{18,5}$: 1,2225. n_D^{20}: 1,5183.

4-Oxy-phenylessigsäure-amid $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen des 4-Oxy-phenylessigsäure-äthylesters mit wäßr. Ammoniak auf 105° (H. SALKOWSKI, *B.* **22**, 2141). — Blätter (aus Wasser). F: 175°.

4-Methoxy-phenylessigsäure-amid $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. 4-Methoxy-phenylessigsäure-nitril mit 2 Tln. eines Gemisches von 5 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser auf dem Wasserbade (H. SALKOWSKI, *B.* **22**, 2140). Beim Erhitzen von 4-Methoxy-phenylessigsäure-methylester mit wäßr. Ammoniak auf 125° (H. S.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188—189°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4-Äthoxy-phenylessigsäure-amid $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben 4-Äthoxy-phenylessigsäure beim Erhitzen von 4-Oxy-phenylessigsäure-nitril mit Diäthylsulfat und KOH (WERNER, *A.* **322**, 151). — Blättchen (aus Wasser). F: 184°. Sehr wenig löslich in Äther, Benzol und Ligroin, leicht in warmem Alkohol, Aceton und Eisessig.

4-Benzoyloxy-phenylessigsäure-amid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-phenylessigsäure und Benzoylchlorid in Gegenwart von Ammoniak und KOH (ORTON, *Soc.* **79**, 1354). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167—169°.

4-Oxy-phenylessigsäure-nitril, p-Oxy-benzylcyanid $C_8H_7ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln einer sauren Lösung von 4-Amino-phenylessigsäure-nitril mit Natriumnitrit in der Wärme (H. SALKOWSKI, *B.* **17**, 506; *B.* **22**, 2139; PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 171). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4-Oxy-phenylessigsäure. — Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *A.* **199**, 157; H. S., *B.* **22**, 2138; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 438). F: 69° (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* **199**, 157), 69—70° (H. S., *B.* **17**, 506). $Kp_{756,5}$: 330,5° (korr.) (H. S., *B.* **22**, 2139). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (WILL, L.; H. S., *B.* **17**, 506). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (H. S., *B.* **17**, 506).

4-Methoxy-phenylessigsäure-nitril, p-Methoxy-benzylcyanid $C_9H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-phenylessigsäure-nitril mit CH_3I und KOH auf 100° (H. SALKOWSKI, *B.* **22**, 2139). Durch 3-tägiges Stehenlassen einer Lösung von 13,2 g 4-Oxy-phenylessigsäure-nitril in der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge mit 15 g Methyljodid (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 171). Aus Methyl-[4-chlormethyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 403) und KCN in Alkohol (CANNIZZARO, *A.* **117**, 246). — Flüssig. Kp: 285—290° (P., W., B.), 286—287° (korr.); D_4^0: 1,10013; $D_4^{8,5}$: 1,09346; $D_4^{16,8}$: 1,08685; D_4^{20}: 1,08454; $n_D^{16,8}$: 1,53175 (H. S.).

4-Äthoxy-phenylessigsäure-nitril, p-Äthoxy-benzylcyanid $C_{10}H_{11}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Oxy-phenylessigsäure-nitril mit C_2H_5I und alkoh. Kali bei gewöhnlicher Temperatur (WERNER, *A.* **322**, 148). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 47°. Unter vermindertem Drucke unzersetzt destillierbar.

2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-phenylessigsäure $C_8H_4O_3Cl_4 = HO \cdot C_6Cl_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-phenylessigsäure-nitril beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 170—180° (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **349**, 106). — Spieße (aus verd. Eisessig). F: 240° bis 242° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Äther, Eisessig und heißem Alkohol. Löslich in Alkali.

Nitril, 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylcyanid $C_8H_3ONCl_4$ = HO·C_6Cl_4·CH_2·CN. *B.* Aus 10 g 2.3.5.6.4[1]-Pentachlor-p-kresol (Bd. VI, S. 405) in 80 g Aceton mit 8 g KCN in 80 g Wasser und 80 g Aceton beim Stehen (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **349**, 103). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 208—210°. Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol, Eisessig und Benzol. Löslich in Alkali. — Wird durch Salpetersäure (D: 1,51) in 2.3.5.6-Tetrachlor-chinol-acetonitril-(4) $OC<\begin{matrix}CCl:CCl\\CCl:CCl\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CH_2\cdot CN\end{matrix}$ übergeführt.

Acetat des Nitrils, 2.3.5.6-Tetrachlor-4-acetoxy-benzylcyanid $C_{10}H_5O_2NCl_4$ = CH_3·CO·O·C_6Cl_4·CH_2·CN. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-phenylessigsäure-nitril mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *A.* **349**, 104). — Tafeln (aus Benzin). F: 140° bis 142°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

2 oder 3-Brom-4-methoxy-phenylessigsäure $C_9H_9O_3Br$ = CH_3·O·C_6H_3Br·CH_2·CO_2H. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von 4-Methoxy-phenylessigsäure-amid mit Brom und Kali (H. SALKOWSKI, *B.* **22**, 2141). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114—115°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $AgC_9H_8O_3Br$. Amorpher Niederschlag. Wird beim Erwärmen krystallinisch.

2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-phenylessigsäure $C_8H_4O_3Br_4$ = HO·C_6Br_4·CH_2·CO_2H. *B.* Aus dem 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-phenylessigsäure-nitril beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (3 Tle. H_2SO_4 + 2 Tle. Wasser) auf 170—180° (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 114). — Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 265° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Acetat $C_{10}H_6O_4Br_4$ = CH_3·CO·O·C_6Br_4·CH_2·CO_2H. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-phenylessigsäure mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (Z., B., *A.* **343**, 114). — Krystalle (aus Eisessig). F: 250—255°. — Das Natriumsalz ist schwer löslich in Natronlauge.

Methylester $C_9H_6O_3Br_4$ = HO·C_6Br_4·CH_2·CO_2·CH_3. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-phenylessigsäure, Methylalkohol und HCl (Z., B., *A.* **343**, 115). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 220—221°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Natronlauge.

Acetat des Methylesters $C_{11}H_8O_4Br_4$ = CH_3·CO·O·C_6Br_4·CH_2·CO_2·CH_3. Nadeln (aus Benzin). F: 159° (Z., B., *A.* **343**, 115).

Amid $C_8H_5O_2NBr_4$ = HO·C_6Br_4·CH_2·CO·NH_2. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-phenylessigsäure-nitril bei kurzem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (Z., B., *A.* **343**, 115). — Prismen. In Eisessig schwerer löslich als die entsprechende Säure. — Das Natriumsalz ist schwer löslich in verd. Natronlauge.

Nitril, 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylcyanid $C_8H_3ONBr_4$ = HO·C_6Br_4·CH_2·CN. *B.* Aus 10 g 2.3.5.6.4[1]-Pentabrom-p-kresol (Bd. VI, S. 410) in 100 ccm Aceton mit 5 g KCN in 50 g Wasser und 100 g Aceton beim Stehen (Z., B., *A.* **343**, 111). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 214—216° (schwache Bräunung). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton. — Wird beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,51) auf dem Wasserbade in 2.3.5.6-Tetrabrom-chinol-acetonitril-(4) $OC<\begin{matrix}CBr:CBr\\CBr:CBr\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CH_2\cdot CN\end{matrix}$ übergeführt. Wird bei mehrstündigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (3 Tl. konz. Schwefelsäure + 2 Tle. Wasser) auf 170—180° zur 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-phenylessigsäure verseift.

Acetat des Nitrils, 2.3.5.6-Tetrabrom-4-acetoxy-benzylcyanid $C_{10}H_5O_2NBr_4$ = CH_3·CO·O·C_6Br_4·CH_2·CN. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-phenylessigsäure-nitril, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *A.* **343**, 112). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183° bis 184°.

4. ***α-Oxy-phenylessigsäure, Phenylglykolsäure, α-Oxy-α-toluylsäure, Mandelsäure*** $C_8H_8O_3$ = C_6H_5·CH(OH)·CO_2H.

a) ***Rechtsdrehende α-Oxy-phenylessigsäure, Rechtsmandelsäure, d-Mandelsäure*** $C_8H_8O_3$ = C_6H_5·CH(OH)·CO_2H [1]).

B. Durch Spaltung der inakt. Mandelsäure mittels Cinchonins (s. auch Darst.) (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 1573). Spaltung der inaktiven Mandelsäure durch andere Alkaloide s. MC KENZIE, *Soc.* **75**, 964. Durch Erhitzen von inaktiver Mandelsäure mit wasserfreiem Brucin auf 150—160° läßt sich eine partielle Aktivierung unter Bildung von Rechtsmandelsäure bewirken (MARCKWALD, PAUL, *B.* **38**, 812). Rechtsmandelsäure wird ferner gebildet durch Spaltung des inaktiven Benzaldehydcyanhydrins (S. 206) mit Emulsin in wäßr. Alkohol, unter Durchleiten von Luft und Erhitzen des zurückbleibenden linksdrehenden Benzaldehydcyanhydrins (S. 193) mit konz. Salzsäure (FEIST, *Ar.* **247**, 229).

[1]) Zur Konfiguration vgl. die Anmerkung auf S. 194.

Bei der Hydrolyse des Sambunigrins (Syst. No. 4776) mit konz. Salzsäure im siedenden Wasserbade (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C.* **1907** II, 1078; *Ar.* **245**, 479). Beim Kochen von Heptaacetylneoamygdalin (Syst. No. 4776) mit konz. Salzsäure (TUTIN, *Soc.* **95**, 667).

Darst. Man erhitzt 60 g inakt. Mandelsäure und 120 g krystallisiertes Cinchonin mit 3 Liter Wasser unter Schütteln 1 Stde. auf 100°, filtriert am nächsten Tage und läßt nach dem Einimpfen eines Krystalles von rechtsmandelsaurem Cinchonin einige Tage bei 6—8° stehen; das Cinchoninsalz der Rechtsmandelsäure (Syst. No. 3513) krystallisiert aus, das der Linksmandelsäure bleibt in Lösung; man krystallisiert das ausgeschiedene Salz zweimal aus Wasser um, indem man 1 Tl. Salz mit 25 Tln. Wasser erhitzt und die erkaltete Lösung impft, zersetzt dann mit Ammoniak und schüttelt aus dem angesäuerten Filtrat die Rechtsmandelsäure mit Äther aus (RIMBACH, *B.* **32**, 2385; s. auch GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 289). MC KENZIE (*Soc.* **75**, 966) löst 200 g inakt. Mandelsäure und die berechnete Menge Cinchonin in 13 Liter heißem Wasser und impft die warme Lösung mit einem Krystall von rechtsmandelsaurem Cinchonin.

Tafelförmige Krystalle. Monoklin sphenoidisch (H. TRAUBE, *B.* **32**, 2386; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 459). F: 133,8° (korr.) (RIMBACH, *B.* **32**, 2386). 100 g Wasser lösen bei 20°: 8,54 g (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 1570), bei 24,2°: 10,82 g, bei 42,4°: 37,52 g Säure (R., *B.* **32**, 2388). In Chloroform leichter löslich als dl-Mandelsäure; 100 g Chloroform lösen bei 15°: 0,952 g, bei 25°: 1,328 g, bei 35°: 1,95 g Säure (HOLLEMAN, *R.* **17**, 324). $[\alpha]_D^{20}$: +156,57° (in Wasser; p = 2,886) (L.); $[\alpha]_D^{17,5}$: +156,40° (in Wasser; p = 2,5005) (KNORR, *B.* **37**, 3176); $[\alpha]_D$: +156° (in Wasser; 0,51 g in 25 ccm Lösung) (KIPPING, *Soc.* **95**, 416); $[\alpha]_D$: +163° (in Wasser; 0,2424 g in 15 ccm Lösung) (B., HÉ.). Drehungsvermögen in verd. wäßr. Lösungen: R., *Ph. Ch.* **28**, 252. Rotationsdispersion in wäßr. Lösung: R., *B.* **32**, 2387. — Rechtsmandelsäure wandelt sich bei 30-stdg. Erhitzen in geschlossenem Rohr auf 160° in inakt. Mandelsäure um (L., *B.* **16**, 2722). Auch durch 17-stdg. Kochen mit 10°/₀iger Kalilauge erfolgt Umwandlung in inakt. Mandelsäure (Ho.). Geschwindigkeit und Bedingungen der Racemisierung durch Alkali: WINTHER, *Ph. Ch.* **56**, 480.

$NH_4C_8H_7O_3$. Prismen. Rhombisch hipyramidal (?) (DUPARC, PEARCE, *Z. Kr.* **27**, 611; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 556, 560).

[l-Menthyl]-ester der rechtsdrehenden α-Oxy-phenylessigsäure, [Rechtsmandelsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von Rechtsmandelsänre mit l-Menthol (Bd. VI, S. 28) unter Einleiten von HCl (MC KENZIE, *Soc.* **85**, 1254). Man reinigt den Rohester durch Krystallisation aus Alkohol (FINDLEY, HICKMANS, *Soc.* **91**, 910). — Rechtwinklige Platten (aus Alkohol). F: 99—100° (MC K.), 98° (F., H., *Soc.* **91**, 910). 10 g 80°/₀iger Alkohol lösen bei 10°: 0,287 g, bei 25°: 0,595 g, bei 35°: 1,08 g; 10 g absol. Alkohol lösen bei 0° 1,06 g (F., H., *Soc.* **95**, 1389). $[\alpha]_D^{19}$: —7,6° (in Alkohol; c = 3,5956) (MC K.); $[\alpha]_D^{17,5}$: —9,45° (in Alkohol) (F., H., *Soc.* **91**, 310). — Wird durch Erhitzen langsam racemisiert (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**, 1021). Bei der Hydrolyse mit alkoh. Kali erhält man teilweise racemisierte Mandelsäure; bei Verwendung eines großen Überschusses von alkoh. Kali ist die Racemisation vollständig (MC K.). Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kali: MC K., TH., *Soc.* **91**, 794.

Acetyl-[rechtsmandelsäure]-l-menthylester $C_{20}H_{28}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus [Rechtsmandelsäure]-l-menthylester und Acetylchlorid (MC K., HUMPHRIES, *Soc.* **95**, 1111). — Nadeln. F: 44,5—45°. $[\alpha]_D^{13}$: +8,8° (in Alkohol; c = 2,679).

[l-Bornyl]-ester der rechtsdrehenden α-Oxy-phenylessigsäure, [Rechtsmandelsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Rechtsmandelsäure und l-Borneol (Bd. VI, S. 73) in Gegenwart von HCl (MC K., THOMPSON, *Soc.* **91**, 791). — Nadeln. F: 50—51°. Leicht löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{19}$: +23,2° (in Alkohol; c = 4,4425). Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kali: MC K., TH.

Rechtsdrehendes α-Oxy-phenylessigsäure-amid, [Rechtsmandelsäure]-amid $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [Rechtsmandelsäure]-methylester (erhalten durch Veresterung von Rechtsmandelsäure mit Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure) und NH_3 (WREN, *Soc.* **95**, 1583). — F: 122—122,5°. $[\alpha]_D^{8}$: +74,7° (in Aceton; c = 1,6496). — Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid führt zu d-Benzoin (Bd. VIII, S. 167).

Linksdrehendes α-Oxy-phenylessigsäure-nitril, [Rechtsmandelsäure]-nitril, linksdrehendes Benzaldehydcyanhydrin $C_8H_7ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Man mischt 6,6 g inaktives Benzaldehydcyanhydrin mit 10 g Alkohol, gibt eine Lösung von 0,5 g Emulsin in 300 g Wasser hinzu und leitet 48 Stdn. bei 20° einen Luftstrom hindurch; man schüttelt mit Äther aus und verdunstet letzteren (FEIST, *Ar.* **247**, 229). — Nicht rein erhalten. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Rechtsmandelsäure.

Glykosid des [Rechtsmandelsäure]-nitrils, Sambunigrin $C_{14}H_{17}O_6N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ s. Syst. No. 4776.

b) ***Linksdrehende α-Oxy-phenylessigsäure, Linksmandelsäure, l-Mandelsäure*** $C_8H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Verestert man inakt. Mandelsäure partiell mit l-Menthol (Bd. VI, S. 28) durch 1-stdg. Erhitzen auf 155°, so tritt die Esterbildung des l-Menthols mit der Rechtsmandelsäure rascher ein als mit der Linksmandelsäure; der unverestert gebliebene Anteil der Säure ist daher linksdrehend; aus ihm kann reine Linksmandelsäure abgeschieden werden (MARCKWALD, MC KENZIE, *B.* **32**, 2134; vgl. auch *B.* **34**, 469). Linksmandelsäure erhält man auch durch Spaltung von inakt. Mandelsäure in wäßr. Lösung mit Cinchonin; das Cinchoninsalz der Linksmandelsäure (Syst. No. 3513) bleibt nach Auskrystallisieren des Salzes der Rechtsmandelsäure (vgl. S. 193) zunächst in Lösung, scheidet sich aber nach längerem Stehen ab und läßt sich durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigen (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 1574, 2722; RIMBACH, *B.* **32**, 2389; MC KENZIE, *Soc.* **75**, 966). Ferner kann man Linksmandelsäure durch Spaltung der inakt. Mandelsäure mit Chinin (Syst. No. 3538), Chinidin (Syst. No. 3538) oder Morphin (Syst. No. 4784) gewinnen (MC K., *Soc.* **75**, 965, 968). Linksmandelsäure ist auch erhältlich bei der Spaltung von inaktivem mandelsaurem Ammonium durch Saccharomyces ellipsoideus und durch einen Schizomyceten (in Gegenwart von Nährsalzen), welche die Rechtsmandelsäure angreifen, während Linksmandelsäure zurückbleibt (L., *B.* **16**, 1571, 2722). Durch Einw. von Emulsin auf das Gemisch von Benzaldehyd und Blausäure in wäßr. Lösung entsteht das rechtsdrehende Benzaldehydcyanhydrin (S. 197), das bei der Verseifung mit Salzsäure Linksmandelsäure liefert (ROSENTHALER, *Ar.* **246**, 365; *Bio. Z.* **14**, 242; AULD, *Soc.* **95**, 929). Beim Erhitzen des Amygdonitrilglykosids (Glykosids des rechtsdrehenden Benzaldehydcyanhydrins; Syst. No. 4776) mit konz. Salzsäure im Wasserbade (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C.* **1907** II, 1078; *Ar.* **245**, 479). Beim Erwärmen von Amygdalin (Syst. No. 4776) mit rauchender Salzsäure (WÖHLER, *A.* **66**, 240; L., *B.* **16**, 1565; vgl. WALKER, *Soc.* **83**, 472; WAL., KRIEBLE, *Soc.* **95**, 1371). Durch Eindampfen von Vicianin (Syst. No. 4776) mit rauchender Salzsäure im Wasserbade (BERTRAND, WEISWEILLER, *C. r.* **147**, 253). Linksmandelsäure bildet sich im Organismus des Hundes und findet sich daher im Harn, neben Benzoylameisensäure und linksdrehender α-Amino-phenylessigsäure nach Verabreichung von inakt. α-Amino-phenylessigsäure, neben Benzoylameisensäure nach Verabreichung von rechtsdrehender α-Amino-phenylessigsäure (NEUBAUER, *C.* **1909** II, 50; vgl. SCHOTTEN, *H.* **8**, 67). Benzoylameisensäure wird im Organismus des Hundes zum Teil in Linksmandelsäure übergeführt (NEU., *C.* **1909** II, 50). — *Darst.* Man übergießt Amygdalin mit rauchender Salzsäure und erwärmt einige Stunden im Wasserbade; die abgeschiedenen dunklen Huminstoffe filtriert man ab und schüttelt das Filtrat mit Äther aus (L., *B.* **16**, 1635). — Tafeln. Monoklin (DOSS, *B.* **29**, 1700). F: 132,8° (korr.) (L., *B.* **16**, 1566). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 8,64 Tle. Säure (L., *B.* **16**, 1566). D: 1,341 (WALDEN, *B.* **29**, 1700). $[\alpha]_D^{20}$: −159,73° (in Wasser; p = 8,620), −158,27° (in Wasser; p = 5,996), −156,44° (in Wasser; p = 2,925); $[\alpha]_D^{20}$: −187,44° (in Eisessig; p = 17,5), −183,656° (in Eisessig; p = 2,996) (L., *B.* **16**, 1567); $[\alpha]_D^{15}$: −153,06° (in Wasser; c = 2,45), −148,0° (in Aceton; c = 2,50) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 706). Optische Drehung in Gegenwart von Uranylnitrat: WALDEN, *B.* **30**, 2892. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,3 \times 10^{-4}$ (WALDEN, *B.* **29**, 1700). Verteilung von NaOH zwischen Linksmandelsäure einerseits und Essigsäure oder Malonsäure andererseits, polarimetrisch bestimmt: WALKER, *Ph. Ch.* **46**, 31. — Linksmandelsäure wandelt sich durch 30-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160° in inakt. Mandelsäure um (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 2721). Wird auch beim Kochen mit überschüssigem alkoh. Kali langsam racemisiert (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**. 1020); bei mehrstündigem Erhitzen mit einem großen Überschuß an Kaliumhydroxyd in wäßr. oder alkoh. Lösung erfolgt vollständige Racemisierung (MC K., *Soc.* **85**, 385). Bei langem Erhitzen der Linksmandelsäure mit der äquivalenten Menge Brucin auf 150—160° wird ein Salz gebildet, das bei der Zerlegung eine schwach rechtsdrehende Mandelsäure liefert (MARCKWALD, PAUL, *B.* **39**, 3654). Beim Erhitzen von Linksmandelsäure mit PCl_5 auf 160° entsteht das Chlorid der rechtsdrehenden Phenylchloressigsäure (Bd. IX, S. 449) (WALDEN, *B.* **28**, 1295). Bei dieser Reaktion erfolgt teilweise Racemisierung (MC KENZIE, CLOUGH, *Soc.* **93**, 817). Beim Erhitzen mit PBr_5 auf 100° wird das Bromid der rechtsdrehenden Phenylbromessigsäure gebildet (WALDEN, *B.* **28**, 1296; Ж. **30**, 537). — Durch Einw. von überschüssigem Methyljodid auf Linksmandelsäure in Gegenwart von Silberoxyd wird Methylätherlinksmandelsäure-methylester gebildet, aus dem durch Verseifung Methylätherlinksmandelsäure gewonnen wird (MC K., *Soc.* **75**, 761). Mit Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (MC K., WREN, *Soc.* **93**, 312) oder Chlorwasserstoff (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 706, 707) entsteht [Linksmandelsäure]-methylester. Mit Acetylchlorid wird Acetyl-linksmandelsäure gebildet (MC K., HUMPHRIES, *Soc.* **95**, 1106).

---

[1]) Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Untersuchungen von FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL, *B.* **56**, 193, und von FREUDENBERG, MARKERT, *B.* **58**, 1753, entspricht die sterische Konfiguration der Linksmandelsäure derjenigen der in freiem Zustande linksdrehenden Milchsäure sowie derjenigen der d-Weinsäure.

Salze: $AgC_8H_7O_3$. Zersetzt sich nicht bei 100° (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1566). — $Mg(C_8H_7O_3)_2$. Nadeln. Ist in heißem Wasser viel leichter löslich als das Magnesiumsalz der inakt. Mandelsäure (MARCKWALD, MC KENZIE, *B.* 32, 2134). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 4,5 Tle. (MC K., *Soc.* 75, 969). — $Ca(C_8H_7O_3)_2$. Platten. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 2,1 Tle. (MC K.). — $Sr(C_8H_7O_3)_2$. Platten. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 8,8 Tle. (MC K.). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 6,9 Tle. (MC K.). — $Zn(C_8H_7O_3)_2$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,26 Tle. (MC K.). — $Cd(C_8H_7O_3)_2$. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,2 Tle. (MC K.).

Linksdrehende α-Methoxy-phenylessigsäure, Methylätherlinksmandelsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Silberoxyd und 6 Mol.-Gew. Methyljodid auf 1 Mol.-Gew. Linksmandelsäure und Verseifung des entstandenen Esters mit Natronlauge (MC KENZIE, *Soc.* 75, 761). — Nadeln (aus Petroläther). F: 63—64°; $[\alpha]_D^{13}$: —165,8° (in Wasser; c = 1,5686), —128,1° (in Aceton; c = 13,625), —150,0° (in Alkohol; c = 6,7656) (MC K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,48 \times 10^{-4}$ (ROTH, *Soc.* 75, 767). — $NaC_9H_9O_3 + 2H_2O$. Wenig löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{15}$: —106,5° (in Wasser; c = 10,592) (MC K.). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: —98,2° (in Wasser; c = 9,2670) (MC K.). — $AgC_9H_9O_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser (MC K.). — $Mg(C_9H_9O_3)_2$. Leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{13}$: —115,4° (in Wasser; c = 8,1088) (MC K.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Prismen. Schwer löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{15}$: —98,4° (in Wasser; c = 0,559) (MC K.). — $Sr(C_9H_9O_3)_2$. Prismen. Schwer löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{13}$: —90,8° (in Wasser; c = 1,818) (MC K.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Sechsseitige Prismen. Leichter löslich als das Strontiumsalz; $[\alpha]_D^{14}$: —87,6° (in Wasser; c = 4,414) (MC K.). — $Zn(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Achtseitige Platten. Schwer löslich in kaltem Wasser; $[\alpha]_D^{15}$: —122,9° (in Wasser; c = 1,330) (MC K.).

Linksdrehende α-Äthoxy-phenylessigsäure, Äthylätherlinksmandelsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Silberoxyd und 4 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 1 Mol.-Gew. Linksmandelsäure und Verseifung des entstandenen Esters mit Kalilauge (MC KENZIE, *Soc.* 75, 757). — Sirup. $[\alpha]_D^{15}$: —90,8° (in Aceton: c = 3,7933). — $NaC_{10}H_{11}O_3$. $[\alpha]_D^{13}$: —82,2° (in Wasser; c = 10,6320). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. $[\alpha]_D^{14}$: —70,7° (in Wasser; c = 13,545).

Linksdrehende α-Isopropyloxy-phenylessigsäure, Isopropylätherlinksmandelsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von Linksmandelsäure mit Silberoxyd und überschüssigem Isopropyljodid und Verseifung des entstandenen Esters mit Kalilauge (MC KENZIE, *Soc.* 75, 764). — Öl, das im Vakuum zu Prismen erstarrt. $[\alpha]_D^{16}$: —84,8° (in Aceton; c = 3,748). — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: —67,0° (in Wasser; c = 2,066). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: —61,9° (in Wasser; c = 1,962).

Linksdrehende α-Acetoxy-phenylessigsäure, Acetyl-linksmandelsäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Linksmandelsäure und Acetylchlorid (MC KENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* 95, 1106). — Farblose Nadeln (aus Wasser) mit 1 Mol. Wasser. Schmilzt wasserfrei unscharf bei 96,5—98° (MC K., H.). Die wasserfreie Säure ist schwer löslich in Wasser, CCl_4, Petroläther, löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. Optisches Drehungsvermögen der wasserfreien Verbindung $[\alpha]_D^{20}$: —156,4° (in Aceton; c = 3,33) (WALDEN, *Ph. Ch.* 17, 713); $[\alpha]_D^{15}$: —157,7° (in Alkohol; c = 2,22), —153,7° (in Aceton; c = 2,085) (MC K., H.). — Liefert bei der Hydrolyse nahezu reine Linksmandelsäure (MC K., H.).

Linksdrehender α-Oxy-phenylessigsäure-methylester, [Linksmandelsäure]-methylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Linksmandelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* 17, 706, 707). Aus Linksmandelsäure und Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (MC KENZIE, WREN, *Soc.* 93, 312). — F: 55° (WALDEN). 54—55° (MC K., WREN), 54,3° (WALKER, *C.* 1909 II, 2118). Kp_{32}: 160° (korr.) (WALDEN); Kp_{12}: 135° (MC K., WR.). D^{20}: 1,1756; D^{70}: 1,1284 (WALKER). Die spezifische Drehung beträgt bei 18° für c = 15: in CS_2 —214°, in Benzol —173°, in Chloroform —167°, in Aceton —121°, in Methylalkohol —143° (WALDEN, *B.* 38, 372, 400). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: WALKER. Zum optischen Drehungsvermögen bei verschiedenen Temperaturen vgl. auch GUYE, ASTON, *C. r.* 124, 196. Rotationsdispersion: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 24. — Gibt mit alkoh. Ammoniak [Linksmandelsäure]-amid (S. 197) (MC K., WREN, *Soc.* 93, 312), das teilweise racemisiert ist (WREN, *Soc.* 95, 1596). Liefert bei der Einw. von PCl_5 in Chloroform, Benzol oder Toluol den Methylester der rechtsdrehenden Phenylchloressigsäure (Bd. IX, S. 449) (WALDEN, Ж. 30, 534; *C.* 1898 II, 918).

Linksdrehender α-Acetoxy-phenylessigsäure-methylester, Acetyl-[linksmandelsäure]-methylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{45}: 177° (korr.) (WALDEN, *Ph. Ch.* 17, 712). D_4^{20} (unterkühlt): 1,1546 (W., *Ph. Ch.* 17, 712; 55, 25). $[\alpha]_D^{20}$: —146,37° (W., *Ph. Ch.* 17, 712). Die spezifische Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln beträgt

bei 18° für c = 5: in Benzol — 160°, in Chloroform — 148°, in Aceton — 122,3°, in Methylalkohol — 124,7° (W., *B.* **38**, 400). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* **55**, 25.

Linksdrehender α-Propionyloxy-phenylessigsäure-methylester, Propionyl-[linksmandelsäure]-methylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{45}: 184° (korr.); D_4^{20}: 1,1261; $[\alpha]_D^{20}$: — 135,5° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 712).

Linksdrehender α-Oxy-phenylessigsäure-äthylester, [Linksmandelsäure]-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Linksmandelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 706, 708). — F: 35° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 708), 30° (WALKER, *C.* **1909** II, 2118). Kp_{21}: 150° (korr.) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 708). D_4^{20} (unterkühlt): 1,1270 (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 708); D^{20}: 1,1290; D^{70}: 1,0830 (WALKER). $[\alpha]_D^{20}$: — 123,12° (unterkühlt), — 128,4° (in Chloroform; c = 6,67), — 90,62° (in Aceton; c = 5,81), — 180° (in CS_2; c = 5,00) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 708). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: WALKER. — Beim Digerieren von [Linksmandelsäure]-äthylester in Chloroformlösung mit PCl_5 entsteht der Äthylester der rechtsdrehenden Phenylchloressigsäure, beim Erhitzen mit überschüssigem PBr_5 in Benzol der Äthylester der rechtsdrehenden Phenylbromessigsäure (WALDEN, *B.* **28**, 1295, 1296; Ж. **30**, 535, 538).

Linksdrehender α-Äthoxy-phenylessigsäure-äthylester, [Äthylätherlinksmandelsäure]-äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Äthylätherlinksmandelsäure und Äthyljodid bei 100° (MC KENZIE, *Soc.* **75**, 759). — Öl. Kp_{17-20}: 146—147°. $D_4^{21,5}$: 1,0429. $[\alpha]_D^{21,5}$: —32,32° (der Ester ist wahrscheinlich teilweise racemisiert).

Linksdrehender α-Propionyloxy-phenylessigsäure-äthylester, Propionyl-[linksmandelsäure]-äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 33°; Kp_{30}: 177° (korr.) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 712). D_4^{20} (unterkühlt): 1,0936 (W., *Ph. Ch.* **17**, 713; **55**, 25). $[\alpha]_D^{20}$: — 113,7° (unterkühlt), — 109,4° (in Chloroform; c = 5,0), — 131.5° (in CS_2; c = 5,0) (W., *Ph. Ch.* **17**, 712). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* **55**, 25.

Linksdrehender α-Butyryloxy-phenylessigsäure-äthylester, Butyryl-[linksmandelsäure]-äthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. D_4^{20}: 1,071 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 26). Rotationsdispersion: W.

Linksdrehender α-Valeryloxy-phenylessigsäure-äthylester, Valeryl-[linksmandelsäure]-äthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_4H_9) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{18}: 173° bis 174° (korr.); D_4^{20}: 1,0544; $[\alpha]_D^{20}$: — 97,06°; in CS_2 ist $[\alpha]_D^{20}$: — 116,9° (c = 5,00) (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 713).

Linksdrehender α-Oxy-phenylessigsäure-propylester, [Linksmandelsäure]-propylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 24°; D^{20}: 1,1005; D^{70}: 1,0556 (WALKER, *C.* **1909** II, 2118). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: W.

Linksdrehender α-Oxy-phenylessigsäure-butylester, [Linksmandelsäure]-butylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. F: 31°; D^{20}: 1,0720; D^{70}: 1,0283 (WALKER, *C.* **1909** II, 2118). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: W.

Linksdrehender α-Oxy-phenylessigsäure-isobutylester, [Linksmandelsäure]-isobutylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Linksmandelsäure und Isobutylalkohol in Gegenwart von HCl (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 706, 710). — F: 36° (W., *Ph. Ch.* **55**, 24). Kp_{19}: 159° (korr.) (W., *Ph. Ch.* **17**, 710). D_4^{20} (unterkühlt): 1,0870 (W., *Ph. Ch.* **17**, 711). $[\alpha]_D^{20}$: — 100,73° (unterkühlt), — 146,6° (in CS_2; c = 5,0) (W., *Ph. Ch.* **17**, 711). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* **55**, 24.

Ester aus linksdrehender α-Oxy-phenylessigsäure und inaktivem sek.-Butyl-carbinol (vgl. Bd. I, S. 388), **[Linksmandelsäure]-dl-amylester** $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Linksmandelsäure und dl-sek.-Butyl-carbinol in Gegenwart von HCl (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 706, 711). — Flüssigkeit. Kp_{17}: 166—167°. D_4^{20}: 1,0531. $[\alpha]_D^{20}$: — 96,46°.

[l-Menthyl]-ester der linksdrehenden α-Oxy-phenylessigsäure, [Linksmandelsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von Linksmandelsäure mit l-Menthol auf 100° unter Einleiten von HCl (MC KENZIE, *Soc.* **85**, 1254); man reinigt den Rohester durch Krystallisation aus Alkohol (FINDLAY, HICKMANS, *Soc* **91**, 909) — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82° (MC K.). 10 g 80%iger Alkohol lösen bei 10° 0,595 g, bei 25° 1,64 g, bei 35° 3,19 g; 10 g absol. Alkohol lösen bei 0° 1,93 g (F., H., *Soc.* **95**, 1389). $[\alpha]_D^{17}$: — 138,6° (in Alkohol; c = 4,3732) (MC K.); $[\alpha]_D^{20}$: — 140,92° (in Alkohol) (F., H., *Soc.* **91**, 909). — Wird durch Erhitzen langsam racemisiert (MC K., THOMPSON, *Soc.* **87**, 1021). Wird bei der Hydrolyse partiell racemisiert; bei Verwendung eines großen Überschusses an alkoh. Kali ist die Racemisation vollständig (MC K.). Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge: MC K., TH., *Soc.* **91**, 794.

Acetyl-[linksmandelsäure]-l-menthylester $C_{20}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus [Linksmandelsäure]-l-menthylester und Acetylchlorid (Mc KENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* **95**, 1111). — Farblose Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 45—46°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, CCl_4, Petroläther, CS_2, Essigsäuremethylester, Chloroform, Heptan, schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{9,5}$: —123,1° (in Alkohol; c = 2,584).

Benzoyl-[linksmandelsäure]-l-menthylester $C_{25}H_{30}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus [Linksmandelsäure]-l-menthylester nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (Mc K., *Soc.* **85**, 1255). — Rechtwinklige Tafeln. F: 54—55°. $[\alpha]_D^{16}$: —119,8° (in Alkohol; c = 4,2888).

[l-Bornyl]-ester der linksdrehenden α-Oxy-phenylessigsäure, [Linksmandelsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus den Komponenten durch Einw. von HCl (Mc KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **91**, 792). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 78°; leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser; $[\alpha]_D^{20,5}$: —84,2° (in Alkohol; c = 4,6375) (Mc K., TH., *Soc.* **91**, 792). Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge: Mc K., TH., *Soc.* **91**, 794. Die bei der Hydrolyse mittels alkoh. Kalilauge entstehende Mandelsäure ist zum Teil racemisiert (Mc K., TH., *Soc.* **87**, 1014).

Linksdrehendes α-Oxy-phenylessigsäure-amid, [Linksmandelsäure]-amid $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lösung von [Linksmandelsäure]-methylester bei gewöhnlicher Temperatur und dann unter Kühlung mit Kältegemisch (Mc K., WREN, *Soc.* **93**, 312). — Blättchen (aus Benzol). F: 122—122,5° (WALDEN, *Ph. Ch.* **17**, 707; Mc K., WR.). $[\alpha]_D^{22}$: —66,6° (in Aceton; c = 2,5) (WA.); $[\alpha]_D^{12}$: —72,4° (in Aceton; c = 0,6112) (Mc K., WR.). — Gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid l-Benzoin (Bd. VIII, S. 167) (Mc K., WR.).

Rechtsdrehendes α-Oxy-phenylessigsäure-nitril, [Linksmandelsäure]-nitril, rechtsdrehendes Benzaldehydcyanhydrin $C_8H_7ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus Benzaldehyd und wäßr. Blausäure unter dem Einfluß von Emulsin (ROSENTHALER, *Ar.* **246**, 366; *Bio. Z.* **14**, 242; AULD, *Soc.* **95**, 929). Bei der Spaltung von Amygdalin in wäßr. Lösung mittels Emulsins, wobei teilweise Racemisierung und teilweise Zerfall in Benzaldehyd und HCN eintritt (FEIST, *Ar.* **246**, 208, 509; **247**, 542; vgl. AULD, *Soc.* **95**, 928). Bei der Hydrolyse von Amygdalin mit verd. Schwefelsäure (40 g H_2SO_4 + 60 g Wasser) (WALKER, KRIEBLE, *Soc.* **95**, 1374; F., *Ar.* **247**, 544). — Nicht rein erhalten. Wird in Gegenwart von Wasser leicht racemisiert (F., *Ar.* **246**, 209). — Liefert bei der Verseifung Linksmandelsäure (F., *Ar.* **246**, 208). Wird durch Emulsin zum Teil in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff gespalten (F., *Ar.* **246**, 208, 509).

Glykoside des [Linksmandelsäure]-nitrils, Amygdonitrilglykosid $C_{14}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ und **Amygdalin** $C_{20}H_{27}O_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot C_{12}H_{21}O_{10}$ s. Syst. No. 4776.

Glykosid eines Mandelsäureamidoxims $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_{12}H_{21}O_{10}) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ s. bei Amygdalin, Syst. No. 4776.

c) ***Inakt. α-Oxy-phenylessigsäure, inakt. Mandelsäure, dl-Mandelsäure, racem. Mandelsäure*** (Paramandelsäure) $C_8H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

B. Durch längeres Erhitzen von Benzaldehyd und überschüssiger Blausäure mit verd. Salzsäure bis zu schwachem Sieden und schließliches Eindampfen zur Trockne (WALLACH, *A.* **193**, 38; vgl. WINCKLER, *A.* **4**, 246; **18**, 310; LUGININ, NAQUET, *C. r.* **62**, 430; *A.* **139**, 299). Das Nitril der Mandelsäure ist erhältlich durch Behandlung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. KCN und 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure (SPIEGEL, *B.* **14**, 239; vgl. VÖLKEL, *Ann. d. Physik* **62**, 444; *A.* **52**, 361), aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Blausäure in Gegenwart geringer Mengen KOH, K_2CO_3 oder KCN (ULTÉE, *R.* **28**, 254; vgl. auch ROSENTHALER, *Bio. Z.* **19**, 186), aus Benzaldehyd und überschüssigem KCN in schwach alkal. Lösung (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1003) oder durch Kochen von benzaldehydschwefligsaurem Natrium mit KCN in Alkohol (MÜLLER, *B.* **4**, 980); das Nitril wird durch Kochen mit Salzsäure zu Mandelsäure verseift (MÜ.). Mandelsäure entsteht ferner aus Trichlormethyl-phenyl-carbinol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (Bd. VI, S. 476) beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° (JOZITSCH, Ж. **29**, 100; *C.* **1897** I, 1014), oder, neben Benzaldehyd und Chloroform, beim Kochen mit gesättigter Pottaschelösung (SAVARIAU, *C. r.* **146**, 297). Bei schwachem Erwärmen von ω.ω-Dibrom-acetophenon (Bd. VII, S. 286) mit verd. (1 : 20) Kalilauge (ENGLER, WÖHRLE, *B.* **20**, 2202). Beim Behandeln von Benzoylformaldehyd (Bd. VII, S. 670) mit Alkalien (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2905), so bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge (H. MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2558) oder beim Stehenlassen mit Kalkmilch (EVANS, *Am.* **35**, 122). Beim Erhitzen von Benzoylformaldehyd mit wäßr. Kupfersulfat- oder Kupferacetatlösung (NEF, *A.* **335**, 271; EV., *Am.* **35**, 124). Als Hauptprodukt, neben Benzoesäure und Benzoylameisensäure, beim Behandeln von Benzoylcarbinol (Bd. VIII, S. 90) mit Kupfersulfat in Gegenwart von Natronlauge (BREUER, ZINCKE, *B.*

13, 636; Z., *A.* **216**, 313; Ev., *Am.* **35**, 125). Beim Kochen von inaktiver Phenylchloressigsäure (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 209; SPIEGEL, *B.* **14**, 239) oder von inakt. Phenylbromessigsäure (RA., *B.* **2**, 208) mit Alkalien. Bei der Reduktion von Benzoylameisensäure in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (CLAISEN, *B.* **10**, 847). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des salzsauren Salzes der inakt. α-Amino-phenylessigsäure mit Natriumnitrit (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1967) oder beim Eintröpfeln von Natriumnitritlösung in die Lösung von inakt. sowie auch von aktiver α-Amino-phenylessigsäure in verd. Schwefelsäure bei 0° (E. FISCHER, WEICHHOLD, *B.* **41**, 1287. 1293). Bei der Hydrolyse des Prulaurasins (Glykosids des inakt. Benzaldehydcyanhydrins, Syst. No. 4776) mit heißer konz. Salzsäure (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C.* **1907** II, 1078; *Ar.* **245**, 480). Neben geringen Mengen Rechtsmandelsäure bei der Hydrolyse von Isoamygdalin (Syst. No. 4776) mit heißer konz. Salzsäure (WALKER, *Soc.* **83**, 472; DAKIN, *Soc.* **85**, 1518; TUTIN, *Soc.* **95**, 663; WAL., KRIEBLE, *Soc.* **95**, 1437).

Durch Vermischen gleicher Teile von Rechts- und Linksmandelsäure in wäßr. Lösung (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 1570). Aus Rechts- oder aus Linksmandelsäure durch 30-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160° (LE., *B.* **16**, 2721) oder durch Kochen mit Alkalien (HOLLEMAN, *R.* **17**, 324; MC KENZIE, *Soc.* **85**, 385). Zerlegung der inakt. Mandelsäure in die aktiven Komponenten s. S. 193.

Darst. Man verrührt 15 g Benzaldehyd mit ca. 50 ccm konz. Natriumdisulfitlösung, preßt die ausgeschiedene Disulfitverbindung ab, wäscht sie einigemal mit wenig Wasser nach, verreibt sie mit Wasser zum dünnen Brei, setzt eine erkaltete Lösung von 12 g Cyankalium in 25 g Wasser hinzu und rührt um; das ölförmig abgeschiedene Mandelsäurenitril trennt man von der wäßr. Flüssigkeit, dampft mit dem 4-fachen Volum konz. Salzsäure bis zur beginnenden Krystallabscheidung im Wasserbade ein, läßt dann das Reaktionsgemisch am kühlen Ort über Nacht stehen, filtriert, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser, preßt ab und krystallisiert aus Benzol um (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 288; vgl. Chem. Fabr. vorm. HOFMANN & SCHOETENSACK, D. R. P. 85230; *Frdl.* **4**, 160; PAPE, *Ch. Z.* **20**, 90).

Tafeln (aus Wasser). Rhombisch (HEUSSER, *Ann. d. Physik* **94**, 637; *J.* **1855**, 481). Über Dimorphie der inakt. Mandelsäure vgl. LEHMANN, *Z. Kr.* **12**, 386. F: 118° (CLAISEN, *B.* **10**, 847 Anm.; LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 1566), 118—119° (WALDEN, *B.* **29**, 1700), 118.1° (korr.) (RIMBACH, *B.* **32**, 2388). Verhalten beim Erhitzen s. S. 199. D_4 (fest): 1,361 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612); D_4^{m}: 1,300 (W., *B.* **29**, 1700). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 15,97 Tle. (LEW., *B.* **16**, 1566), 15,95 Tle. (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1086), bei 24,2° 20,85 g (RIMBACH, *B.* **32**, 2388). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 185. Leicht löslich in Alkohol und Äther (WINCKLER, *A.* **18**, 315). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 188. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **57**, 433. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 890,5 Cal., bei konstantem Druck: 890,8 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *Ph. Ch.* **6**, 347; vgl. ST., LA., *J. pr.* [2] **50**, 390). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,17\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 272), $4,3\times10^{-4}$ (WA., *B.* **29**, 1700). Wärmetönung bei der Neutralisation durch Natronlauge: BER., *A. ch.* [6] **7**, 185. Komplexbildung mit Molybdänsäure: RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* **52**, 400. Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkal. Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 60. Mandelsäure gibt (wie viele andere Oxysäuren) mit einer verd. Eisenchloridlösung eine intensiv gelbe Färbung (BERG, *Bl.* [3] **11**, 883).

Die inakt. Mandelsäure ist eine racemische Verbindung von Rechts- und Linksmandelsäure (vgl. RIMBACH, *B.* **32**, 2387; SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1086; ADRIANI, *Ph. Ch.* **33**, 465, 468). Über ihre Bildung aus den aktiven Mandelsäuren vgl. o. Durch Bestrahlung einer wäßr. Lösung von inakt. mandelsaurem Kalium mit Sonnenlicht konnte eine Aktivierung nicht nachgewiesen werden (ULPIANI, CONDELLI, *G.* **30** I, 359). Aus einer wäßr. Lösung des Cinchoninsalzes der inakt. Mandelsäure krystallisiert erst das Salz der Rechts- und dann das in Wasser viel leichter lösliche Salz der Linksmandelsäure (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 1573; MC KENZIE, *Soc.* **75**, 966). Aus der wäßr. Lösung des Chininsalzes krystallisiert zuerst das in Wasser schwerer lösliche Salz der Linksmandelsäure (MC K., *Soc.* **75**, 965). Aus der alkoh. Lösung des Chininsalzes krystallisiert nach vorheriger Impfung das linksmandelsaure Chinin (MC K., *Soc.* **75**, 968). Aus der zum Sirup konzentrierten wäßr. Lösung des Morphinsalzes der inakt. Mandelsäure wird durch absol. Alkohol das linksmandelsaure Morphin gefällt (MC K., *Soc.* **75**, 968). Bei langem Erhitzen von inakt. Mandelsäure mit der äquimolekularen Menge Brucin (MARCKWALD, PAUL, *B.* **38**, 811), Strychnin oder Nicotin (MAR., PAUL, *B.* **39**, 3654) auf 150—160° erfolgt teilweise Aktivierung unter Bildung von Rechtsmandelsäure. Bei der unvollständigen Veresterung von inakt. Mandelsäure mit l-Menthol erfolgt die Bildung des [Rechtsmandelsäure]-l-menthylesters rascher als die des entsprechenden Esters der Linksmandelsäure; der unveresterte Anteil ist daher (schwach) linksdrehend (MAR., MC K., *B.* **32**, 2134; **34**, 469; MC K., *Soc.* **85**, 383). In analoger Weise wird bei der Veresterung mit l-Borneol die Rechtssäure rascher verestert als die Linkssäure, so daß die unverändert

bleibende Säure linksdrehend ist (Mc K., *Soc.* **85**, 380). Beim Erhitzen von inakt. Mandelsäure mit l-Menthylamin wird die Rechtssäure rascher als die Linkssäure in das l-Menthylamid übergeführt, so daß linksdrehende Säure zurückbleibt (MAR., METH, *B.* **38**, 802). Aus einer (mit Nährsalzen versetzten) Lösung des inakt. mandelsauren Ammoniums greift Saccharomyces ellipsoideus nur die Rechtsmandelsäure an, so daß Linksmandelsäure zurückbleibt (LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 1571). Penicillium glaucum wächst in einer Lösung von inakt. mandelsaurem Ammonium nur langsam, und das entstehende Produkt ist schwach linksdrehend (Mc KENZIE, HARDEN, *Soc.* **83**, 432; vgl. LEWKOWITSCH, *B.* **16**, 1569).

Mandelsäure läßt sich bei rascher Destillation im Vakuum (8 mm) größtenteils unzersetzt überdestillieren (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 120). Bei längerem Erhitzen im Vakuum gehen Gase und Benzaldehyd über und es verbleibt ein glasartiger Rückstand (BI., WA.). Erhitzt man Mandelsäure im luftverdünnten Raum (500 mm) während längerer Zeit von 100° auf 190°, so entwickeln sich Gase und es destillieren Wasser und Benzaldehyd; erhitzt man nach Aufhören der Gasentwicklung den Rückstand unter 40—60 mm weiter, so geht neben anderen Produkten Diphenylmaleinsäureanhydrid über (BI., WA.). Erhitzt man Mandelsäure unter gewöhnlichem Druck auf 200—205°, so gehen Wasser und Benzaldehyd über und es verbleibt ein glasiger Rückstand (BI., WA.). Nach OECHSNER DE CONINCK (*C. r.* **136**, 1470) beginnt beim Erhitzen von Mandelsäure unter gewöhnlichem Druck die Entwicklung von CO und CO_2 bei 210—220°, bei weiterem Erhitzen wird sie stürmisch, bei 245° regelmäßig; es verbleibt dann ein durchsichtiger, weicher, nach Benzaldehyd riechender Rückstand. Nach SAVARIAU (*C. r.* **146**, 297) liefert Mandelsäure bei der Zersetzung durch Wärme 47% Benzaldehyd, und der Rückstand besteht aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und Phenylessigsäure. Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Mandelsäure entstehen CO, CO_2, Benzaldehyd (v. MILLER, HOFER, *B.* **27**, 469), Hydrobenzoin und wenig Isohydrobenzoin (WALKER, *Soc.* **69**, 1279). Mandelsäure liefert beim Kochen mit Braunstein und Wasser Benzaldehyd (J. LIEBIG, *A.* **18**, 321). Läßt sich durch $KMnO_4$ (R. MEYER, BAUR, *B.* **13**, 1500) oder durch Salpetersäure (HUNAEUS, ZINCKE, *B.* **10**, 1489) zu Benzoylameisensäure oxydieren. Bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure erhält man Benzoesäure (J. LIE., *A.* **18**, 322). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erfolgt Reduktion zu Phenylessigsäure (CRUM BROWN, *Z.* **1865**, 443; *J.* **1865**, 340). Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° entsteht Phenylchloressigsäure (RADZISZEWSKI, *B.* **2**, 208). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140° erhält man das Chlorid der Phenylchloressigsäure (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 122). Durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° (GLASER, RADZISZEWSKI, *Z.* **1868**, 142) oder besser auf 150° (ALEXANDER, *A.* **258**, 69) wird Phenylbromessigsäure gebildet. Beim Erhitzen mit PBr_5 entsteht das Bromid der Phenylbromessigsäure (HELL, WEINZWEIG, *B.* **28**, 2445). Beim Erhitzen von Mandelsäure mit konz. Schwefelsäure werden CO (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **136**, 1469; BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 56) und etwas CO_2 (OE. DE CO., RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817; OE. DE CO., *C. r.* **136**, 1469) entwickelt. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 130° erfolgt Spaltung in Benzaldehyd und Ameisensäure (BIEDERMANN, *B.* **19**, 638). Beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure bildet sich neben CO und CO_2 auch etwas H_2S (OE. DE CO., RAY., *C.* **1903** II, 1330). Durch $SOCl_2$ erfolgt Spaltung in Benzaldehyd, CO und Wasser (H. MEYER, *M.* **22**, 441). Mandelsäure liefert mit Phosgen und Pyridin Diphenylglykolid $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot O\cdot CO \\ OC\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2767) und amorphe Produkte (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3642).

Beim Kochen von Mandelsäure mit Toluol in Gegenwart von $SnCl_4$ erhält man Phenyl-p-tolyl-essigsäure (GYR, *B.* **41**, 4321). Das Silbersalz der Mandelsäure liefert mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° Mandelsäureäthylester (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1684). Bei der Einw. von 4 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 1 Mol.-Gew. Mandelsäure in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Silberoxyd entsteht neben Mandelsäureäthylester als Hauptprodukt Äthyläthermandelsäureäthylester, welcher bei der Verseifung Äthyläthermandelsäure liefert (Mc KENZIE, *Soc.* **75**, 756). Beim Kochen von Mandelsäure mit Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure wird Mandelsäuremethylester gebildet (ACREE, *B.* **37**, 2767). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: GYR, *B.* **41**, 4315. Mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3254), von konz. Schwefelsäure (E. F., SP., *B.* **28**, 3254; Mc K., *Soc.* **75**, 755), oder von Kaliumpyrosulfat (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3349) wird Mandelsäureäthylester gebildet. Geschwindigkeit der Veresterung durch Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KAILAN, *M.* **28**, 1188. Mandelsäure kondensiert sich mit Phenol beim Erhitzen auf 125° in Gegenwart 73%iger Schwefelsäure zum Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot C_6H_4 \\ CO\cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2467); daneben bildet sich 4-Oxy-diphenylessigsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **28**, 989; *B.* **30**, 124). Mit β-Naphthol in Gegenwart von 73%iger

Schwefelsäure erhält man das Lacton der Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (Syst. No. 2470) (Bi., Fl., *B.* **30**, 130). Durch Schmelzen von Mandelsäure mit Brenzcatechin bei 200—300° entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{28}H_{16}O_5$ (bronzefarbene Blättchen aus Benzol; F: 264°; löslich in Benzol und Alkohol mit roter, in Alkali mit blauer Farbe) (H. v. Liebig, *J. pr.* [2] **78**, 96). Durch Schmelzen von Mandelsäure mit Resorcin bei 200° bis 300° wird das Lacton der 2.4-Dioxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) gebildet (H. v. L., *J. pr.* [2] **78**, 96). Letzteres entsteht auch als Hauptprodukt neben geringeren Mengen des Lactons der 2.6-Dioxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) beim Erhitzen von Mandelsäure mit Resorcin und 73 %iger Schwefelsäure (Simonis, *B.* **31**, 2826). Durch Schmelzen von Mandelsäure mit Hydrochinon bei 200—300° erhält man das Lacton der 2.5-Dioxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) und eine Verbindung $C_{28}H_{16}O_5$ (violettrote Nadeln aus Benzol; F: 298°; löslich in Benzol und Alkohol mit roter, in Alkali mit violetter Farbe) (H. v. L., *J. pr.* [2] **78**, 96). Das genannte Lacton entsteht auch bei der Kondensation von Mandelsäure mit Hydrochinon in Gegenwart von 73 %iger Schwefelsäure (Bi., Fl., *B.* **30**, 130). Beim Erhitzen von Mandelsäure mit Chloral im geschlossenen Rohr auf 120° wird das Chloralid der Mandelsäure $C_6H_5\cdot CH<\begin{matrix}O-CH\cdot CCl_3\\ CO\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 2742) gebildet (Wallach, *A.* **193**, 40).

Beim Erhitzen von Mandelsäure mit Essigsäureanhydrid auf 132° entsteht Acetylmandelsäure (Kaufler, Herzog, *B.* **42**, 3872). Erhitzt man bei 100° getrocknete Mandelsäure mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid 6 Stdn. am Luftkühler, so erhält man ein amorphes Produkt, das beim Digerieren mit Ammoniak im geschlossenen Gefäß bei 100° Mandelsäureamid liefert (Biedermann, *B.* **24**, 4083; vgl. Michaël, Jeanprêtre, *B.* **25**, 1683; Pulvermacher, *B.* **25**, 2213). Beim Erwärmen von Mandelsäure mit Acetylchlorid im Wasserbade entsteht Acetylmandelsäure (Anschütz, Böcker, *A.* **368**, 57). Durch Erhitzen von Mandelsäure mit Benzoylchlorid auf 120° und Behandlung des Produktes mit Ammoniak und Natronlauge wird Benzoylmandelsäureamid erhalten (Orton, *Soc.* **79**, 1354). Beim Erhitzen von Mandelsäure mit Anilin auf 180—190° entsteht Mandelsäureanilid (Syst. No. 1647) (Bischoff, Walden, *A.* **279**, 123). Beim Kochen von Mandelsäure mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Phenylendiamin in konz. wäßr. Lösung wird 2-[α-Oxy-benzyl]-benzimidazol $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C<\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 3513) gebildet; analog erhält man mit dem salzsauren Salz des 3.4-Diamino-toluols 5-Methyl-2-[α-oxy-benzyl]-benzimidazol (Georgescu, *B.* **25**, 952; vgl. Hinsberg, *B.* **25**, 2417). Bei 1-stdg. Erhitzen von Mandelsäure mit Phenylhydrazin erhält man Mandelsäure-phenylhydrazid (Reissert, Kayser, *B.* **22**, 2928; **23**, 3702); erhitzt man 1 Tag lang auf 150°, so bildet sich neben dieser Verbindung, unter Entwicklung von NH_3 und Benzol, Mandelsäureanilid (Rei., Kay., *B.* **23**, 3702).

Mandelsäure wirkt diuretisch (Přibram, *A. Pth.* **51**, 376). Geht, einem Hunde eingegeben, größtenteils unverändert in den Harn über (Schotten, *H.* **8**, 68).

Versetzt man eine wäßr. Lösung der Säure mit dem gleichen Volum konz. Schwefelsäure und nach einigen Augenblicken mit einem zweiten gleichgroßen Volum Schwefelsäure, so entsteht auf dem Boden des Gefäßes eine schöne violette Färbung, die unter gleichzeitiger Entwicklung des Geruches nach bitteren Mandeln allmählich in Braun übergeht (Oechsner de Coninck, *C. r.* **136**, 1470).

Salze. $Cu(C_8H_7O_3)_2$ (bei 100°) (J. Liebig, *A.* **18**, 320). — $AgC_8H_7O_3$ (J. L., *A.* **18**, 320). Tafeln. Löslich in siedendem Wasser (Zinin, *Z.* **1868**, 710). — $Mg(C_8H_7O_3)_2$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 1,8 Tle. (Mc Kenzie, *Soc.* **75**, 969). — $Ca(C_8H_7O_3)_2$. Platten. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 1,7 Tle. (Mc K.). — $Sr(C_8H_7O_3)_2$. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 4,3 Tle. (Mc K.). — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Tafeln. Löslich in 6,17 Tln. kochendem Wasser und 12,3 Tln. Wasser von 24° (Z.). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Platten oder rosettenförmig gruppierte Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 8,3 Tle. (Mc K.). — $Zn(C_8H_7O_3)_2$. Platten. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,29 Tle. (Mc K.). — $Cd(C_8H_7O_3)_2$. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,1 Tle. (Mc K.). — $Cl_4SbC_8H_7O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot SbCl_4)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Mandelsäure und $SbCl_5$ in siedendem Chloroform (Rosenheim, Loewenstamm, *B.* **35**, 1123). Nadeln (aus Chloroform).

Funktionelle Derivate der inakt. Mandelsäure.

Inakt. **Methyläthermandelsäure** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenylchloressigsäure in methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd (Mc Kenzie, Clough, *Soc.* **93**, 824). Durch Kochen von Phenylchloressigsäuremethylester mit Natriummethylatlösung und Verseifung des entstandenen Methyläthermandelsäuremethylesters mit Natriumhydroxyd in siedendem Methylalkohol (R. Meyer, Boner, *A.* **220**, 44). Durch Einw. von 4 Mol.-Gew. Methyljodid auf das Gemisch von 1 Mol.-Gew. inakt. Mandelsäure und 1 Mol.-Gew. Silberoxyd und Verseifung des Reaktionsproduktes

mit Natronlauge (Mc K., *Soc.* **75**, 760). — Scheidet sich aus den Salzen als allmählich erstarrendes Öl aus. Tafeln (aus Ligroin). F: 71—72° (R. MEY., Bo.), 69° (Mc K.), 68—70° (Mc K., CL.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, viel schwerer in Wasser und Ligroin (R. MEY., Bo.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $7,4 \times 10^{-4}$ (FINDLAY, TURNER, OWEN, *Soc.* **95**, 939). Inakt. Methyläthermandelsäure wird bei langem Erhitzen mit Strychnin auf 150° bis 160° in geringem Betrage aktiviert unter Bildung von rechtsdrehender Säure (MARCKWALD, PAUL, *B.* **39**, 3655). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht aus 2 Mol. Methyläthermandelsäure ca. 1 Mol. CO (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 55). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung werden kleine Mengen von Benzoylameisensäure, in saurer Lösung Benzaldehyd und CO_2 gebildet (R. MEY., Bo.).

$NaC_9H_9O_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (R. MEY., Bo.). — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Hellblauer Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (R. MEY., Bo.). — $AgC_9H_9O_3$. Mikroskopische Blättchen (R. MEY., Bo.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (R. MEY., Bo.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leichter löslich in heißem Wasser als in kaltem (R. MEY., Bo.).

Inakt. Äthyläthermandelsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Phenylchloressigsäureäthylester mit Natriumäthylatlösung und Verseifung des entstandenen Äthyläthermandelsäureäthylesters mit Natriumhydroxyd (FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 755). Beim Behandeln von Phenylbromessigsäure mit alkoh. Kali (GLASER, RADZISZEWSKI, *Z.* **1868**, 143). Durch Einw. von 4 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 1 Mol.-Gew. Mandelsäure oder deren Äthylester in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Silberoxyd und Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali (Mc KENZIE, *Soc.* **75**, 755, 756). — Zähes Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $5,3 \times 10^{-4}$ (F., T., OWEN, *Soc.* **95**, 940). Partielle Veresterung mit l-Borneol: Mc K., THOMPSON, *Soc.* **87**, 1013.

Natriumsalz. Nadeln (F., T.). — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Pulveriger weißer Niederschlag (G., R.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln (Mc K.). — $Zn(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle (Mc K.). — Bleisalz. In Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird (G., R.).

Inakt. Propyläthermandelsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Phenylchloressigsäureäthylester mit einer Natriumpropylatlösung und Verseifung des Produktes mit Natriumhydroxyd (FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 756). Durch Einw. von Propyljodid auf inakt. Mandelsäure in Gegenwart von Silberoxyd und Verseifung des Produktes mit Kaliumhydroxyd (Mc KENZIE, *Soc.* **75**, 764). — Gelbes Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $4,9 \times 10^{-4}$ (F., T., OWEN, *Soc.* **95**, 940). — $AgC_{11}H_{13}O_3$ (Mc K.).

Inakt. Phenyläthermandelsäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht beim Behandeln von Phenylchloressigsäuremethylester mit Phenolkalium im Wasserbade; man verseift mit alkoh. Natronlauge (R. MEYER, BONER, *A.* **220**, 51). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 108°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Oxydation von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine kleine Menge Benzoylameisensäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Benzaldehyd und Pikrinsäure. — $NaC_{14}H_{11}O_3 + 3H_2O$. Blättchen. — $Cu(C_{14}H_{11}O_3)_2$. Hellgrüner amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei 105°. — $AgC_{14}H_{11}O_3$. Amorpher Niederschlag.

Inakt. Isoeugenolmandelsäure $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Durch 48-stdg. Erhitzen von eugenolmandelsaurem Kalium mit 10 Tln. 33%iger Kalilauge unter Druck auf 125° (MAJERT, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1274). Aus Phenylchloressigsäure bezw. ihrem Äthylester und Isoeugenol durch 5-stdg. Kochen in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (M.). — F: 91—92°.

Inakt. Eugenolmandelsäure $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von Phenylchloressigsäure (oder deren Äthylester) und Eugenol in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (M., D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1274). — Prismen (aus Alkohol). F: 101—102°. — Natriumsalz. Fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser.

Inakt. Vanillinmandelsäure $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus inakt. Isoeugenolmandelsäure durch Oxydation mit Chromsäuregemisch oder alkal. Permanganatlösung (M., D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275). — Prismen (aus Alkohol). F: 81° bis 82°.

Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13} = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot C_{12}H_{21}O_{10}$ s. bei Amygdalin, Syst. No. 4776.

Inakt. **Acetylmandelsäure** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von inakt. Mandelsäure mit Acetanhydrid (KAUFLER, HERZOG, *B.* **42**, 3872). Bei gelindem Erwärmen von inakt. Mandelsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid im Wasserbade (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* **368**, 57). — Krystallisiert aus heißem Wasser mit 1 H_2O (A., B.), mit $^1/_2H_2O$ (K., HE.) in Nadeln, die an der Luft, schneller im Exsiccator, unter Abgabe von Wasser verwittern (A., B.). Wird aus Chloroform durch Petroläther als wasserfreies Pulver ausgeschieden (A., B.). Schmilzt wasserhaltig bei 52° bis 53°, wasserfrei bei 76° (K., HE.), 79° (SAVARIAU, *C. r.* **146**, 297), 80° (A., B.). Selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar (A., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser (A., B.). — Liefert mit PCl_5 Acetylmandelsäurechlorid (S. 203) (A., B.). Geschwindigkeit der Verseifung durch siedendes Wasser: RATH, *A.* **358**, 114. Zur Veresterung mit l-Menthol vgl.: MC KENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* **95**, 1107, mit d-Borneol und l-Borneol vgl.: MC K., HU., *Soc.* **95**, 1108. — $NH_4C_{10}H_9O_4$. Schuppen (aus Alkohol durch Chloroform + Petroläther). Leicht löslich in Wasser (A., B.).

Inakt. **α-[2-Carboxymethyl-phenoxy]-phenylessigsäure** $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt das Lacton der 2-Oxy-phenylessigsäure (Syst. No. 2463) mit Phenylbromessigsäureäthylester und Natriumäthylatlösung und verseift den erhaltenen Ester mit Kaliumhydroxyd (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 831). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin oder aus Wasser). F: 178°.

Inakt. **Mandelsäure-methylester** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 20 g inakt. Mandelsäure mit 150 ccm absol. Methylalkohol und 7 ccm konz. Schwefelsäure (ACREE, *B.* **37**, 2767). Aus dem Silbersalz der inakt. Mandelsäure mit Methyljodid (ZINCKE, BREUER, *B.* **13**, 636; RUPE, *B.* **28**, 259). — Blättchen (aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin). F: 58° (A.), 57° (FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 753). Kp_{20}: 144° (A.); Kp: 250° (geringe Zers.) (F., T.). Riecht in der Wärme sehr angenehm (A.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: F., T., *Soc.* **87**, 756. Beim Stehen der mit NH_3 gesättigten alkoh. Lösung wird Mandelsäure-amid gebildet (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **93**, 311). Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther führt zu Triphenyl-äthylenglykol (Bd. VI, S. 1046) (A., *B.* **37**, 2763). — $C_9H_{10}O_3 + 4AlCl_3$. Gelbes Pulver (WALKER, SPENCER, *Soc.* **85**, 1107).

Inakt. **Methyläthermandelsäure-methylester** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von inakt. Phenylchloressigsäuremethylester mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (R. MEYER, BONER, *A.* **220**, 45). — Schwach riechendes Öl. Kp: 246° (korr.). — Wird durch Kochen in methylalkoholischer Lösung mit Natron zu Methyläthermandelsäure verseift.

Inakt. **Mandelsäure-äthylester** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von inakt. Mandelsäure mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (E. FISCHER, SPEIER, *B.* **28**, 3254), von konz. Schwefelsäure (E. F., S.; MC KENZIE, *Soc.* **75**, 755) oder von Kaliumpyrosulfat (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3349). Beim Erhitzen des inakt. mandelsauren Silbers mit einem geringen Überschuß an Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1684). Aus dem salzsauren Salz des inakt. Mandelsäure-iminoäthyläthers (S. 205) bei der Einw. von Wasser (BEYER, *J. pr.* [2] **31**, 389). Nadeln (aus Petroläther). F: 37° (MC K.), 34° (MI., J.), 29° (FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 753). Kp: 253—255° (BEY.). — Liefert beim Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak Mandelsäureamid (BEY.). Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: F., T., *Soc.* **87**, 757.

Inakt. **Methyläthermandelsäure-äthylester** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylchloressigsäureäthylester und Natriummethylat (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *A. ch.* [8] **16**, 249). Beim Kochen von inakt. Methyläthermandelsäure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 755). — Farbloses Öl. Kp_{26}: 141° (F., TU.); Kp_{14}: 131° (TI., D.). D^0: 1,1294 (TI., D.). Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: F., TU.

Inakt. **Äthyläthermandelsäure-äthylester** $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von inakt. Äthyläthermandelsäure mit absol. Äthylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 756). — Farbloses Öl. Kp: 255°; Kp_{13}: 134°. Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: F., T.

Inakt. **Propyläthermandelsäure-äthylester** $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. Propyläthermandelsäure mit absol. Äthylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (F., T., *Soc.* **87**, 756). — Farbloses Öl. Kp_{13}: 144°. Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: F., T.

Inakt. Acetyl-mandelsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenbringen von inakt. Mandelsäure mit Acetylchlorid und dann mit Alkohol (NAQUET, LUGININ, *C. r.* **62**, 432; *A.* **139**, 302). — Nadeln (aus Äther). F: 73,5—74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Inakt. [α-(2-Carboxymethyl-phenoxy)-phenylessigsäure]-diäthylester $C_{20}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung der α-[2-Carboxymethyl-phenoxy]-phenylessigsäure mit Chlorwasserstoff (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 832). — Nadeln (aus Ligroin). F: 61°.

Inakt. Mandelsäure-propylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Mandelsäure mit Propylalkohol und konz. Schwefelsäure auf 110—115° (FINDLAY, TURNER, *Soc.* **87**, 753). — Nadeln. F: 14—15°. Kp: 263° (teilweise Zers.); Kp_{12}: 145°. Geschwindigkeit der Verseifung mit Salzsäure: F., T.

[l-Menthyl]-ester der inakt. α-Oxy-phenylessigsäure, [dl-Mandelsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Kochen von inakt. Mandelsäure mit l-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (MC KENZIE, *Soc.* **85**, 383). Bei der Reduktion von Benzoylameisensäure-l-menthylester mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Äther (MC K., *Soc.* **85**, 1257), neben geringen Mengen Linksmandelsäure-l-menthylester (MC K., HUMPHRIES, *Soc.* **95**, 1113). — Federartige Krystalle (aus Petroläther). F: 85—86° (MC K., *Soc.* **85**, 384). Erstarrungspunkt: 83,7° (FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **91**, 910). Kp_{30}: 225° (MC K., *Soc.* **85**, 384). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol, unlöslich in Wasser (MC K., *Soc.* **85**, 384). 10 g 80%iger Alkohol lösen bei 10°: 0,369 g, bei 25°: 0,896 g, bei 35°: 1,60 g; 10 g absol. Alkohol lösen bei 0° 1,25 g (F., HI., *Soc.* **95**, 1389). $[\alpha]_D^{18}$: —74,2° (in Alkohol; c = 10,89) (MC K., *Soc.* **85**, 384); $[\alpha]_D^{19,7}$: —75,03° (in Alkohol) (F., HI., *Soc.* **91**, 909). Auffassung als partiell racemische Verbindung: F., HI., *Soc.* **91**, 905, 910; vgl. indessen DUTILH, *C.* **1910 II**, 626. [dl-Mandelsäure]-l-menthylester wird durch Krystallisation aus Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur nicht gespalten (MC K., *Soc.* **85**, 384). Bei der fraktionierten Hydrolyse mit einer nicht ausreichenden Menge alkoh. Kali kann (je nach den eingehaltenen Bedingungen) sowohl eine rechtsdrehende als eine linksdrehende Mandelsäure erhalten werden (MC K., MÜLLER, *Soc.* **91**, 1817).

[l-Menthyl]-ester der inakt. α-Äthoxy-phenylessigsäure, [dl-Äthyläthermandelsäure]-l-menthylester $C_{20}H_{30}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Äthyläthermandelsäure mit l-Menthol im HCl-Strom auf 100° (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**, 1010). — Farbloses Öl. Kp_{17}: 205°. D_4^{20}: 1,0007. $[\alpha]_D^{20}$: —65,6°. Über das optische Verhalten der bei der Hydrolyse mit alkoh. Kali entstehenden Äthyläthermandelsäure vgl.: MC K., TH., *Soc.* **87**, 1011.

[l-Menthyl]-ester der inakt. α-Acetoxy-phenylessigsäure, [dl-Acetylmandelsäure]-l-menthylester $C_{20}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Erhitzen von [dl-Mandelsäure]-l-menthylester mit Acetylchlorid (MC KENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* **95**, 1109). — Farbloses Öl. Kp_7: 205°. $[\alpha]_D^{13,5}$: —57,0° (in Alkohol; c = 9,128).

[l-Menthyl]-ester der inakt. α-Benzoyloxy-phenylessigsäure, [dl-Benzoylmandelsäure]-l-menthylester $C_{25}H_{30}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus [dl-Mandelsäure]-l-menthylester nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (MC K., H., *Soc.* **95**, 1112). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°. $[\alpha]_D^{20}$: —44,4° (in Alkohol; c = 3,984).

[l-Bornyl]-ester der inakt. α-Oxy-phenylessigsäure, [dl-Mandelsäure]-l-bornylester $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus inakt. Mandelsäure und l-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (MC K., THOMPSON, *Soc.* **87**, 1013). — Nadeln. F: 45° bis 47°; Kp_{14}: 204°; leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D^{20}$: —30,4° (in Alkohol; c = 6,6876) (MC K., TH.). — Bei der fraktionierten Hydrolyse mit einer nicht ausreichenden Menge alkoh. Kalilauge kann je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen sowohl eine rechtsdrehende als eine linksdrehende Mandelsäure erhalten werden (MC K., MÜLLER, *Soc.* **91**, 1820; vgl. MC K., *Soc.* **85**, 381; MC K., TH., *Soc.* **87**, 1013).

[l-Bornyl]-ester der inakt. α-Äthoxy-phenylessigsäure, [dl-Äthyläthermandelsäure]-l-bornylester $C_{20}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus inakt. Äthyläthermandelsäure und l-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 100° (MC KENZIE, THOMPSON, *Soc.* **87**, 1012). — Farbloses Öl. Kp_{20}: 204°. D_4^{20}: 1,0407. $[\alpha]_D^{20}$: —27,5°. Über das optische Verhalten der bei der Hydrolyse mittels alkoh. Kalilauge entstehenden Äthyläthermandelsäure vgl. MC K., TH., *Soc.* **87**, 1012.

Diphenylglykolid $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot HC<{O \cdot CO \atop CO \cdot O}>CH \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 2767.

Inakt. Acetyl-mandelsäure-chlorid $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf vorher geschmolzene und wieder erstarrte

inakt. Acetylmandelsäure (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A*. **366**, 59). — Wasserhelle, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit. Kp_{10}: 129°; Kp_{18}: 142° (A., B.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Ligroin und Benzol (A., B.). — Wird durch Wasser allmählich in Acetylmandelsäure zurückverwandelt (A., B., *A*. **366**, 61). Bildet in äther. Lösung beim Einleiten von NH_3 Acetylmandelsäureamid (A., B., *A*. **366**, 61). Liefert mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 Triphenyl-vinylalkohol (ω.ω-Diphenyl-acetophenon, Bd. VII, S. 522) (ANSCHÜTZ, FÖRSTER, *A*. **366**, 92). Gibt beim Stehen mit Alkohol Acetylmandelsäureäthylester (A., B., *A*. **366**, 61). Wird durch Erwärmen mit Cyansilber bis auf 120° in Acetoxy-phenyl-brenztraubensäurenitril $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CN$ (Syst. No. 1403) übergeführt (A., B., *A*. **366**, 77). Bildet beim Erhitzen mit Natriummalonester in Benzol 3.5-Dioxo-2-phenyl-furantetrahydrid-carbonsäure-(4)-äthylester $C_6H_5\cdot CH<\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ O\text{—}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2620) (A., B., *A*. **366**, 62). Liefert mit Natriumcyanessigester in siedendem Äther [α-Acetoxy-phenacetyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1455) (A., B., *A*. **366**, 69). Gibt in äther. Lösung mit Anilin Acetylmandelsäureanilid (Syst. No. 1647) (A., B., *A*. **366**, 61).

Inakt. **Mandelsäure-amid** $C_8H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B*. Durch 6-stdg. Erhitzen von bei 100° getrockneter inakt. Mandelsäure mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid und 6-stdg. Behandlung des Produktes mit überschüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (BIEDERMANN, *B*. **24**, 4083; vgl. MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B*. **25**, 1683; PULVERMACHER, *B*. **25**, 2213). Man sättigt eine Lösung von 48 g inakt. Mandelsäuremethylester in 80 ccm Alkohol erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in einer Kältemischung mit trocknem NH_3 und läßt 3 Tage stehen (MC KENZIE, WREN, *Soc*. **93**, 311). Man läßt inakt. Mandelsäureäthylester mit konz. wäßr. Ammoniak stehen (BEYER, *J. pr*. [2] **31**, 390; EINHORN, FEIBELMANN, *A*. **361**, 145). Bei mehrstündiger Einw. von rauchender Salzsäure auf inakt. Mandelsäurenitril (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B*. **14**, 1967) neben N-Benzal-mandelsäureamid (s. u.) (MI., J., *B*. **25**, 1682; P., *B*. **25**, 2212). N-Benzal-mandelsäureamid zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Benzaldehyd und Mandelsäureamid (ZININ, *Z*. **1868**, 710). Das salzsaure Salz des Mandelsäure-iminoäthyläthers (S. 205) zerfällt beim Erhitzen auf 140° unter Bildung von Mandelsäureamid (BEYER, *J. pr*. [2] **31**, 385). — Blättchen (aus Benzol), Tafeln (aus Alkohol). F: 132° (MI., J.). 133—134° (MC K., W.). Nicht ganz unzersetzt flüchtig (Z.). 100 Tle. der bei 24° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 2,88 Tle.; 1 Tl. löst sich in 1 Tl. siedendem 93%/oigem Alkohol; wenig löslich in Äther (Z.). — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Formaldehydlösung in Gegenwart von $Ba(OH)_2$ Mandelsäure-oxymethylamid (s. u.) (E., FEI.). Mit Methylmagnesiumjodid in Äther erhält man wenig Phenyl-acetyl-carbinol (WREN, *Soc*. **95**, 1592). Die Einw. von Phenylmagnesiumjodid in Äther führt zu Benzoin (MC K., W.).

Inakt. **Mandelsäure-oxymethylamid** $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot OH$. *B*. Bei gelindem Erwärmen von inakt. Mandelsäureamid mit wäßr. Formaldehyd in Gegenwart von $Ba(OH)_2$ (EINHORN, FEIBELMANN, *A*. **361**, 145). — Farblose Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 73—81° (Zers.).

Inakt. **Mandelsäure-[diäthylaminomethyl-amid]** $C_{13}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B*. Beim Kochen von 1 g inakt. Mandelsäureamid, 0,5 g Diäthylamin und 0,55 ccm 37,5%/oiger wäßr. Formaldehydlösung in Alkohol (EINHORN, FEIBELMANN, *A*. **361**, 146). — Öl. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

Inakt. **N-Benzal-mandelsäureamid** $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B*. Beim Einleiten von feuchtem Chlor in blausäurehaltigen Benzaldehyd (WINKLER, *A*. **18**, 324); beim Stehen von blausäurehaltigem Benzaldehyd mit rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A. ch*. [2] **65**, 193; *Berzelius' Jahresber*. **16**, 362) oder rauchender Salzsäure (ZININ, *Z*. **1868**, 709). Beim Stehen von inakt. Mandelsäurenitril mit rauchender Salzsäure (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B*. **25**, 1682). Neben 2.5-Diphenyl-oxazol (Syst. No. 4200) beim Sättigen eines Gemisches von äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und inakt. Mandelsäurenitril in Äther mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (E. FISCHER, *B*. **29**, 207). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 195° (Z.). Löslich in 1360 Tln. Alkohol (Z.), fast unlöslich in Äther (M., J.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 180° Benzaldehyd und Mandelsäureamid (Z.). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid N-Benzal-O-acetyl-mandelsäureamid (S. 205) (M., J.).

Inakt. **N-Anisal-mandelsäureamid** $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B*. Entsteht neben 5-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazol (Syst. No. 4227) beim Sättigen (unter Kühlung) eines Gemisches aus 15 g Anisaldehyd, 15 g inakt. Mandelsäurenitril und 100 g Äther mit Chlorwasserstoff; man verdunstet die von 5-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazol abfiltrierte äther. Lösung bei 8° (MINOVICI, *B*. **29**, 2099). — Krystalle (aus

absol. Alkohol). F: 182°. Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. — Zerfällt mit verd. Alkohol bei 180° in NH_3, Anisaldehyd und Mandelsäure.

Inakt. α-[α-Oxy-phenacetamino]-propionsäure, inakt. N-[α-Oxy-phenacetyl]-alanin $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der beiden stereoisomeren Formen A und B des Phenylbromacetyl-alanins (Bd. IX, S. 453) mit Wasser (E. FISCHER, SCHMIDLIN, *A.* **340**, 196). — Nadeln (aus Wasser). F: 142—145° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, auch in kaltem Wasser löslich, sehr wenig löslich in Benzol und Äther.

Inakt. Phenyläthermandelsäure-amid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man bringt Phenol mit Benzaldehyd und KCN in Benzol zur Reaktion, vermischt mit Wasser, schüttelt das erhaltene Öl mit Natriumdisulfit und krystallisiert das Reaktionsprodukt durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin um (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1011). — F: 139—140°. Lagert sich mit konz. Schwefelsäure in ein Isomeres (s. u.) um.

Verbindung $C_{14}H_{13}O_2N$ (vielleicht $C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Durch Lösen von Phenyläthermandelsäure-amid in konz. Schwefelsäure (B., G., *B.* **39**, 1011). — Hellrosa Flocken. F: oberhalb 255°. Die orangerote Lösung in Alkalien entfärbt sich beim Ansäuern und scheidet bei neutraler Reaktion die Verbindung ab. Die alkoh. Lösung ist rot gefärbt.

Inakt. O-Acetyl-mandelsäure-amid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung von inakt. Acetylmandelsäurechlorid (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* **368**, 61). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 112—113°. Leicht löslich in heißem Wasser.

Inakt. N.N'-Benzal-bis-[O-acetyl-mandelsäure-amid] $C_{27}H_{26}O_6N_2 = [C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH]_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 10 g Benzaldehyd, 25 g inakt. Mandelsäurenitril, 35 g Essigsäureanhydrid und 7 Tropfen konz. Schwefelsäure (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 706). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 239—240°. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° Benzaldehyd, Mandelsäure und Essigsäure.

Inakt. N-Benzal-O-acetyl-mandelsäureamid $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzal-mandelsäure-amid mit Essigsäureanhydrid (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1683). — Prismen (aus Alkohol). F: 123°.

Inakt. O-Benzoyl-mandelsäure-amid $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. Mandelsäure mit Benzoylchlorid auf 120° und Behandlung des Produktes mit Ammoniak und Natriumhydroxyd (ORTON, *Soc.* **79**, 1354). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Äther und kaltem Wasser.

Inakt. O-Benzoyl-mandelsäure-methylamid $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von inakt. Mandelsäure mit Benzoylchlorid und Behandlung des Produktes mit Methylamin und Natriumhydroxyd (O., *Soc.* **79**, 1355). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 139°. — Wird durch alkoh. Salzsäure in die Äthylester der Benzoesäure und Mandelsäure übergeführt; Alkalien bewirken vollständige Spaltung.

Inakt. O-Benzoyl-mandelsäure-[benzoyloxymethyl-amid] $C_{23}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 g inakt. Mandelsäure-oxymethylamid in 12 g Pyridin und 3,6 g Benzoylchlorid unter Kühlung (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 146). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—115°.

Inakt. α-Oxy-phenacetiminoäthyläther, inakt. Mandelsäure-iminoäthyläther $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man übergießt mit Wasser befeuchtetes KCN (1 Mol.-Gew.) mit der äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, tröpfelt 1 Mol.-Gew. HCl enthaltende Salzsäure (D: 1,15) unter Schütteln und Abkühlen hinzu, hebt dann die äther., Mandelsäurenitril enthaltende Schicht ab, versetzt sie mit 1 Mol.-Gew. absol. Alkohol und leitet unter Abkühlen trocknen Chlorwasserstoff ein; das gefällte Hydrochlorid trägt man in ein gekühltes Gemisch von konz. Kalilauge und Äther allmählich ein, schüttelt jedesmal gut durch, verdunstet dann die äther. Lösung im Vakuum und krystallisiert den Rückstand aus Petroläther um (BEYER, *J. pr.* [2] **31**, 384, 386; LOSSEN, BOGDAHN, *A.* **297**, 371). — Nadeln (aus Petroläther). F: 71—72° (BEY.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in heißem Petroläther (BEY.). — Zersetzt sich sehr rasch an der Luft (BEY.). Das Hydrochlorid bildet mit alkoh. Ammoniak das Hydrochlorid des Mandelsäureamidins (BEY.; LO., BO.). Liefert mit Hydrazinsulfat und Kalilauge ausschließlich 3.6-Bis-[α-oxy-benzyl]-1.2.4.5-tetrazindihydrid (Syst. No. 4075) (PINNER, COLMAN, *B.* **30**, 1890; *A.* **298**, 25). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 124—125° (BEY.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und anderen Lösungsmitteln (BEY.). Zerfällt bei 140° in Äthylchlorid und Mandelsäureamid (BEY.). Die wäßr. Lösung zerfällt bald in Mandelsäureäthylester und NH_4Cl (BEY.).

Inakt. Mandelsäure-nitril, inakt. Benzaldehydcyanhydrin $C_8H_7ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN$.

B. und Darst. s. bei inakt. Mandelsäure (S. 197).

Prismen. F: 21,5—22° (ULTÉE, *R.* **28**, 254). Läßt sich selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillieren (U.). D: 1,124 (VÖLKEL, *Ann. d. Physik* **62**, 444; *A.* **52**, 361). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (V.). Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 4.

Verwandelt sich beim Stehen in Benzaldehyd-bis-[α-cyan-benzyl]-acetal $C_6H_5\cdot CH[O\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5]_2$ (S. 207) (STOLLÉ, *B.* **35**, 1590). Zerfällt beim Erhitzen auf 170° in Benzaldehyd und HCN (V.). Liefert bei der Reduktion in wäßr.-alkoh. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium Benzylalkohol, Benzylamin, Dibenzylamin und NH_3 (PAAL, GERUM, *B.* **42**, 1558). Läßt sich in wäßr.-alkoh. Lösung durch Natriumamalgam und Essigsäure unter Kühlung zu β-Oxy-β-phenyl-äthylamin $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (Syst. No. 1855) reduzieren (Höchster Farbw., D. R. P. 193634; *C.* **1908** I, 430). Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung entsteht Phenylessigsäurenitril (PURGOTTI, *G.* **25** I, 120). Beim Stehen mit rauchender Salzsäure werden Mandelsäureamid und N-Benzal-mandelsäureamid (S. 204) gebildet (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1682; vgl. TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* **14**, 1967) Bei 2-stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 130° bis 140° entsteht Phenylchloressigsäure (SPIEGEL, *B.* **14**, 239). Beim Kochen mit Salzsäure erfolgt Zerfall in Salmiak und Mandelsäure (V.; MÜLLER, *B.* **4**, 980; HOFMANN & SCHOETENSACK, D. R. P. 85230; *Frdl.* **4**, 160). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht das Oxo-diphenyl-pyrazindihydrid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3573) (JAPP, KNOX, *Soc.* 87, 701, 703; vgl. MINOVICI, *B.* **32**, 2206). Bei der Einw. von PCl_5 in Benzol wird Phenyl-chloracetonitril gebildet (MICH., JEANP., *B.* **25**, 1679). Beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. NH_3 in alkoh. Lösung entsteht α-Amino-phenylessigsäure-nitril $C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CN$ (Syst. No. 1905) (TIE., FRI., *B.* **14**, 1967; vgl. MIN., *B.* **29**, 2103). Beim Stehen einer alkoh. Lösung von Mandelsäurenitril mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda wird Mandelsäureamidoxim (S. 208) gebildet (TIE., *B.* **17**, 126; GROSS, *B.* **18**, 1074). Mit Benzoylnitrat erhält man eine bei 77—78° schmelzende Verbindung, der vielleicht die Formel $C_6H_5\cdot C(NO_2)(OH)\cdot CN$ zukommt (FRANCIS, *B.* **39**, 3802).

HC—N=C·C_6H_5
C_6H_5·C—NH—CO

Mandelsäurenitril liefert beim Erwärmen mit Benzol in Gegenwart von P_2O_5 Diphenylessigsäurenitril $(C_6H_5)_2CH\cdot CN$; analog erhält man mit Toluol in Gegenwart von P_2O_5 oder besser von $SnCl_4$ Phenyl-p-tolyl-essigsäure-nitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$, mit Mesitylen in Gegenwart von $SnCl_4$ Phenyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-essigsäure-nitril, mit Naphthalin in Chloroform, in Gegenwart von $SnCl_4$ Phenyl-naphthyl-essigsäure-nitril (MICH., JEANP., *B.* **25**, 1615). Bildet mit Alkohol und Chlorwasserstoff das salzsaure Salz des Mandelsäure-iminoäthyläthers $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5 + HCl$ (S. 205) (BEYER, *J. pr.* [2] **31**, 384; LOSSEN, BOGDAHN, *A.* **297**, 371). Gibt beim Aufkochen mit Phenol und 73%iger Schwefelsäure das Lacton der 2-Oxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) und etwas 4-Oxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 1089) (BISTRZYCKI, SIMONIS, *B.* **31**, 2812). Beim Verestern eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Mandelsäurenitril und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 1% HCl enthaltendem Alkohol entsteht Benzaldehyd-bis-[α-cyan-benzyl]-acetal (STOLLÉ, *B.* **35**, 1590). Beim Sättigen äquimolekularer Mengen Mandelsäurenitril und Benzaldehyd in Äther mit Chlorwasserstoff werden N-Benzal-mandelsäureamid $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ und 2.5-Diphenyl-oxazol (Syst. No. 4200) gebildet (E. FISCHER, *B.* **29**, 207). Beim Stehenlassen von Mandelsäurenitril mit Benzaldehyd in Gegenwart von Tripropylamin entsteht Benzoin (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1004). Beim Kochen von Mandelsäurenitril mit Essigsäure-anhydrid erhält man Acetylmandelsäurenitril (MICH., JEANP., *B.* **25**, 1681). Mit Benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. Kalilauge wird Benzoylmandelsäurenitril gebildet (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1405). Aus Mandelsäurenitril und Natriumcyanessigester in Alkohol entsteht β-Phenyl-$\alpha.\beta$-dicyan-propionsäure-äthylester (Bd. IX, S. 981) neben geringen Mengen der Verbindung $C_{12}H_{13}O_2N$ (S. 207) (HIGSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1471). Beim Erhitzen von Mandelsäurenitril mit Urethan auf 100° entsteht Benzaldiurethan $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Bd. VII, S. 217), bei Gegenwart von $ZnCl_2$ dagegen [α-Cyan-benzyl]-urethan $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1905) (LEHMANN, *B.* **34**, 366). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 100° erhält man [α-Cyan-benzyl]-harnstoff $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CN$ (Syst. No. 1905) (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* **20**, 2355). Mandelsäurenitril verbindet sich beim Digerieren mit alkoh. Methylaminlösung im geschlossenen Gefäß bei 60—80° zu α-Methylamino-phenylessigsäure-nitril (Syst. No. 1905) (TIEMANN, PIEST, *B.* **14**, 1982). Analog wird beim Erhitzen mit Anilin und etwas Alkohol im geschlossenen Gefäß auf 100° α-Anilino-phenylessigsäure-nitril gebildet (TIEMANN, PIEST, *B.* **15**, 2028); diese Reaktion erfolgt im offenen Gefäß bei Zimmertemperatur oder rascher bei 50—60°, wenn man als Kondensationsmittel Cyankalium oder Natriumacetat zufügt (KNOEVENAGEL, SCHLEUSSNER, *B.* **37**, 4079). — Inakt. Mandelsäurenitril kann durch Emulsin partiell in Benzaldehyd und HCN gespalten werden; das ungespaltene Nitril ist linksdrehend (FEIST, *Ar.* **247**, 229).

Mandelsäurenitril färbt sich mit konz. Schwefelsäure scharlachrot (SCHIFF, B. **32**, 2701 Anm.). Kann mit $^{n}/_{10}$-Silbernitratlösung titriert werden (ULTÉE, R. **28**, 254).

$KC_8H_6ON + x\,H_2O = C_6H_5\cdot CH(OK)\cdot CN + x\,H_2O$. *B.* Aus Benzaldehyd und einer gesättigten wäßr. Lösung von KCN bei 0° (LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1209). Rechtwinklige Platten. Löslich in eiskaltem Wasser und in starkem Alkohol unter partieller Zersetzung; in KCN-haltigem Wasser klar löslich. Wird durch feuchten Äther und feuchte Luft zersetzt, ebenso durch schwache Säure oder Phenole, die aus der wäßr. Lösung das freie Mandelsäurenitril niederschlagen. — $Ca(C_8H_6ON)_2 = [C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O]_2Ca$. *B.* Aus Calciumcyanid in wäßr. Lösung und Benzaldehyd (FRANZEN, *B.* **42**, 3293). Hellorangegelbes Pulver. Unlöslich in heißem Alkohol. Wird durch heißes Wasser in Benzaldehyd und $Ca(CN)_2$ gespalten. Durch verd. Säuren wird Mandelsäurenitril freigemacht.

Verbindung $C_{12}H_{13}O_2N$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Natrium-cyanessigester auf inakt. Mandelsäurenitril in Alkohol, neben *β*-Phenyl-*α.β*-dicyan-propionsäure-äthylester (HIGSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1471). — Farblose Platten (aus verd. Alkohol). F: 72°. — Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure Phenylbernsteinsäure.

Inakt. Benzaldehyd-bis-[α-cyan-benzyl]-acetal, inakt. Benzaldimandelsäure-dinitril $C_{23}H_{18}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O]_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von wäßr. oder alkoh. Kalilauge auf blausäurehaltigen Benzaldehyd (ZININ, *A.* **34**, 188; GREGORY, *A.* **54**, 372; vgl. LAURENT, *A. ch.* [2] **59**, 398; **60**, 218; **66**, 194; *A.* **17**, 89; *Berzelius' Jahresber.* **16**, 246; LAU., GERHARDT, *J.* **1850**, 488; SCHIFF, *A.* **154**, 346 Anm.). Durch freiwillige Zersetzung von inakt. Mandelsäurenitril (STOLLÉ, *B.* **35**, 1590). Durch Einw. von 1%iger alkoh. Salzsäure auf inakt. Mandelsäurenitril + Benzaldehyd (ST.). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 196,5° (ST.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (ST.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün (Z.; ST.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Benzaldehyd und Mandelsäure (ST.).

Inakt. Anisaldehyd-bis-[α-cyan-benzyl-acetal], inakt. Anisaldimandelsäure-dinitril $C_{24}H_{20}O_3N_2 = [C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O]_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 100 g 1%iger alkoh. Salzsäure auf ein Gemisch von 35 g inakt. Mandelsäurenitril mit 17 g Anisaldehyd (STOLLÉ, *B.* **35**, 1591). — Krystalle (aus Alkohol). F: 224°.

Glykoside des inakt. Mandelsäure-nitrils, Prulaurasin $C_{14}H_{17}O_6N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ und **Isoamygdalin** $C_{20}H_{27}O_{11}N = C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O\cdot C_{12}H_{21}O_{10}$, s. Syst. No. 4776.

Inakt. Acetyl-mandelsäure-nitril $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von inakt. Mandelsäurenitril mit Essigsäureanhydrid (MICHAEL, JEANPRÊTRE, *B.* **25**, 1681). — Dickes Öl. Kp_{25}: 152°. — Natrium (+ Äther) liefert Benzoin.

Inakt. Benzoyl-mandelsäure-nitril $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von Benzaldehyd mit Benzoylchlorid und wäßr. Cyankalium (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1404). Aus inakt. Mandelsäurenitril und Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (F., D.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 63—64°. Löslich in organischen Flüssigkeiten.

Inakt. [3-Nitro-benzoyl]-mandelsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus Benzaldehyd und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (F., D., *Soc.* **95**, 1408). — Krystalle (aus Äther). F: 83—84°.

Inakt. Cinnamoyl-mandelsäure-nitril $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Benzaldehyd und Cinnamoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (F., D., *Soc.* **95**, 1408). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 47—48°.

Inakt. Phthalyldimandelsäure-dinitril $C_{24}H_{16}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot O\cdot CO]_2C_6H_4$. *B.* Aus Benzaldehyd und Phthalylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (F., D., *Soc.* **95**, 1407). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 120°.

Inakt. [α-Oxy-phenylessigsäure-nitril]-O-carbonsäureäthylester, inakt. Carbäthoxy-mandelsäure-nitril $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Benzaldehyd und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von wäßr. KCN (F., D., *Soc.* **95**, 1409). — Öl. Kp_{90}: 210—212°.

Inakt. Anisoyl-mandelsäure-nitril $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Benzaldehyd und Anisoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (F., D., *Soc.* **95**, 1407). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58—59°.

Inakt. α-Oxy-phenacetamidin, inakt. Mandelsäure-amidin, inakt. Phenylglykolenylamidin $C_8H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz fällt aus beim Behandeln von salzsaurem inakt. Mandelsäure-iminoäthyläther (S. 205) mit alkoh. Ammoniak (BEYER, *J. pr.* [2] **31**, 387; LOSSEN, BOGDAHN, *A.* **297**, 372); man schüttelt das Hydrochlorid mit Kalilauge + Äther (BEY.). — Nadeln (aus Äther). F: 110° (BEY.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol (BEY.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (BEY.). Sehr unbeständig (BEY.). — Das salzsaure Salz liefert in wäßr. Lösung

mit KNO_2 und Salpetersäure das Mandelsäureamidinsalz der inakt. Phenylglykolenyldioxytetrazotsäure (S. 209) (Lo., Bo.). Mandelsäureamidin kondensiert sich mit Acetessigester in Gegenwart von NaOH zu 6-Oxo-4-methyl-2-[α-oxy-benzyl]-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3635) (PINNER, *B.* **23**, 2948). — $C_8H_{10}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser) (BEY.). F: 213—214°. — $C_8H_{10}ON_2 + HNO_3$. Krystalle. F: 154° (unter Zers.) (Lo., Bo., *A.* **297**, 372).

Inakt. N.N'-Diacetyl-[α-oxy-phenylessigsäure-amidin], inakt. N.N'-Diacetylmandelsäure-amidin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem dl-Mandelsäureamidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 192; vgl. *B.* **23**, 2948). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Wenig löslich in Äther und Ligroin.

Inakt. α-Oxy-phenacetamidoxim, inakt. Mandelsäure-amidoxim $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer alkoh. Lösung von inakt. Mandelsäurenitril mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda bei 25—30° (TIEMANN, *B.* **17**, 126; GROSS, *B.* **18**, 1074). Aus Benzaldehyd und einer wäßr. Formamidoximlösung (Bd. II, S. 91) bei niedriger Temperatur (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 84). — Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Chloroform). F: 158—159° (G.), 163—164° (C.). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol (T.). Sehr leicht und unzersetzt löslich in Mineralsäuren und Alkalien (T.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt (T.). — Zersetzt sich in der Hitze unter Entwicklung von Benzaldehyd (T.). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (T.). Liefert mit Äthyljodid und Natriumäthylat in siedendem absol. Alkohol den Mandelsäure-[amidoximäthyläther] (s. u.) (G., *B.* **18**, 1079). Bildet beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid Mandelsäure-[amidoximacetat] (s. u.) (G., *B.* **18**, 1075). Beim Erhitzen mit etwas überschüssigem Acetylchlorid auf 100° erhält man Acetylmandelsäure-[amidoximacetat] (S. 209) (G., *B.* **18**, 1077). Beim Erhitzen mit einem größeren Überschusse von Acetylchlorid auf 100° wird 5-Methyl-3-[α-acetoxy-benzyl]-1.2.4-oxdiazol $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C \lessgtr^{N \cdot O}_{N} \geq C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4511) gebildet (G., *B.* **18**, 1077). Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung Mandelsäure-ureid-oxim (s. u.) (G., *B.* **18**, 2477). — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$ (G., *B.* **18**, 1075). — $NaC_8H_9O_2N_2 + C_8H_{10}O_2N_2$. *B.* Durch Fällen einer alkoh. Lösung von Mandelsäureamidoxim mit Natriumäthylat (G., *B.* **18**, 1075). Nadeln.

Inakt. Mandelsäure-ureid-oxim $C_9H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NH \cdot OH):N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Vermischen der konz. wäßr. Lösungen von inakt. salzsaurem Mandelsäure-amidoxim und KCNO (GROSS, *B.* **18**, 2477). — Blättchen (aus $CHCl_3$). F: 127°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol; löslich in Alkalien und Säuren.

Inakt. Mandelsäure-[amidoximäthyläther] $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5.CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. Mandelsäure-amidoxim, Natriumäthylat und Äthyljodid in siedendem absol. Alkohol (G., *B.* **18**, 1079). — Nadeln. F: 89°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und in Säuren.

Inakt. Mandelsäure-[amidoximbenzyläther] $C_{15}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus inakt. Mandelsäureamidoxim, Natriumäthylat und Benzylchlorid in siedendem Alkohol (G., *B.* **18**, 1080). — Nadeln. F: 102—103°. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in Säuren.

Inakt. Mandelsäure-[amidoximacetat] $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen inakt. Mandelsäure-amidoxim und Essigsäureanhydrid (G., *B.* **18**, 1075). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 140°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Geht beim Erhitzen mit Wasser in 5-Methyl-3-[α-oxy-benzyl]-1.2.4-oxdiazol $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C \lessgtr^{N \cdot O}_{N} \geq C \cdot CH_3$ (Syst. No. 4511) über.

Inakt. Mandelsäure-[amidoximbenzoat] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von inakt. Mandelsäure-amidoxim und Benzoylchlorid (G., *B.* **18**, 1078). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). Schmilzt bei 148—149° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Unlöslich in Alkalien, löslich in Salzsäure.

Inakt. Mandelsäure-[amidoxim-O-carbonsäureäthylester] $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim

Erwärmen von inakt. Mandelsäure-amidoxim mit Chlorameisensäureäthylester (G., *B.* **18**. 2479). — Nadeln (aus Benzol). F: 106—107°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, Äther und in Salzsäure. — Beim längeren Erhitzen mit Wasser oder verd. Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten.

Carbonat des inakt. Mandelsäure-amidoxims $C_{17}H_{18}O_5N_4 = [C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O]_2CO$ bezw. $[C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(NH_2):N\cdot O]_2CO$. *B.* Beim Eintragen von inakt. Mandelsäure-amidoxim in eine Lösung von $COCl_2$ in Benzol (GROSS, *B.* **18**, 2480). — Blättchen. F: 131°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser und Benzol. Löslich in Salzsäure, aber nicht in Alkalien. — Beim Erhitzen mit Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten.

Inakt. Acetylmandelsäure-[amidoximacetat] $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Mandelsäure-amidoxim mit schwach überschüssigem Acetylchlorid auf 100° (G., *B.* **18**, 1077). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 113°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Unlöslich in kalter Alkalilauge, leicht löslich in Säuren.

Inakt. Acetylmandelsäure-[amidoximbenzoat] $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von inakt. Mandelsäure-[amidoximbenzoat] mit Acetylchlorid auf 100° (G., *B.* **18**, 1078). — Krystalle. F: 165°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Schwache Base. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Inakt. α-Oxy-phenylessigsäure-hydrazid, inakt. Mandelsäure-hydrazid, inakt. α-Oxy-phenacetylhydrazin $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus inakt. Mandelsäureäthylester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, C. MÜLLER, *B.* **34**, 2796). — Blätter. F: 132°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin. — Liefert mit $NaNO_2$ und Salzsäure ein sehr unbeständiges Mandelsäureazid, welches in der Lösung in Benzaldehyd, Stickstoff, Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt, während seine ätherische, mit Alkohol versetzte Lösung beim Eindampfen Allophansäureester liefert. — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Krystallpulver. F: 149—150°. — $NaC_8H_9O_2N_2$. Braungelbes Pulver. F: 215—220° (Zers.).

Inakt. Mandelsäure-isopropylidenhydrazid, inakt. Aceton-[α-oxy-phenacetylhydrazon] $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des inakt. Mandelsäurehydrazids mit Aceton am Rückflußkühler (C., C. M., *B.* **34**, 2798). — Blätter (aus Alkohol). F: 134—135°.

Inakt. Mandelsäure-benzalhydrazid, inakt. Benzaldehyd-[α-oxy-phenacetylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von inakt. Mandelsäurehydrazid mit Benzaldehyd in wäßr. Lösung (C., C. M., *B.* **34**, 2797). — Nadeln. F: 149°.

Inakt. Mandelsäure-cinnamalhydrazid, inakt. Zimtaldehyd-[α-oxy-phenacetylhydrazon] $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (C., C. M., *B.* **34**, 2798).

Inakt. Mandelsäure-[2-oxy-benzalhydrazid], inakt. Salicylaldehyd-[α-oxy-phenacetylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (C., C. M., *B.* **34**, 2797).

Inakt. N.N'-Bis-[α-oxy-phenacetyl]-hydrazin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf die alkoh. Lösung von inakt. Mandelsäurehydrazid (C., C. M., *B.* **34**, 2798). — Nadeln. F: 225°. Schwer löslich in Alkohol.

Inakt. Phenylglykolenyldioxytetrazotsäure $C_8H_8O_3N_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot NO)\cdot N:N\cdot OH$. *B.* Das Mandelsäureamidin-Salz entsteht bei 24-stdg. Stehen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. inakt. salzsaurem Mandelsäureamidin in 10-facher Gewichtsmenge Wasser von 30°, zu der man allmählich eine ebenfalls 30° warme Lösung von 4 Mol.-Gew. KNO_2 und 1 Mol.-Gew. Salpetersäure zugesetzt hat; das Amidinsalz wird durch die berechnete Menge alkoh. Kalis in das Kaliumsalz übergeführt (LOSSEN, BOGDAHN, *A.* **297**, 373). Das Kaliumsalz wird in warmer wäßr. Lösung durch $KMnO_4$ zu Benzoylmethenyldioxytetrazotsäure (Syst. No. 1289) oxydiert (L., B., *A.* **297**, 378). Natriumamalgam reduziert die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes zu Phenylglykolenyloxytetrazotsäure (S. 210) (L., B. *A.*, **298**, 88). Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Wasser erfolgt Spaltung in mandelsaures Kalium und Stickstoff (L., B., *A.* **297**, 376). Durch verd. Schwefelsäure wird aus dem Kaliumsalz Mandelsäurenitril abgespalten (L., B., *A.* **297**, 377). — $KC_8H_7O_3N_4$. Äußerst explosives

Pulver. 100 ccm der bei 17° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 18 g Salz (L., B., *A*. **297**, 374). — $AgC_8H_7O_3N_4$. Explosiver Niederschlag (L., B., *A*. **297**, 375). — $Ba(C_8H_7O_3N_4)_2$. Krystalle (L., B., *A*. **297**, 375). — Salz des inakt. Mandelsäure-amidins $C_8H_8O_3N_4 + C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol (L., B., *A*. **297**, 373).

Inakt. Phenylglykolenyloxytetrazotsäure $C_8H_8O_2N_4$. *B*. Aus einer Lösung von 18 g phenylglykolenyldioxytetrazotsaurem Kalium in 360 ccm Wasser und 2%igem Natriumamalgam in der Kälte (Lossen, Bogdahn, *A*. **298**, 88). — Krystalle. F: 142° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther. — $AgC_8H_7O_2N_4$. Niederschlag. — $Ba(C_8H_7O_2N_4)_2$. Blättchen.

Substitutionsprodukte der inakt. Mandelsäure.

Inakt. 4-Chlor-α-oxy-phenylessigsäure, inakt. 4-Chlor-mandelsäure $C_8H_7O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B*. Beim Behandeln von 4-Chlor-ω.ω-dibrom-acetophenon mit 10%iger Kalilauge (Collet, *Bl*. [3] **21**, 70). — Nadeln. F: 112—113°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und CS_2.

Nitril, inakt. 4-Chlor-benzaldehyd-cyanhydrin $C_8H_6ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B*. Man läßt Salzsäure zu einer mit KCN versetzten äther. Lösung von 4-Chlor-benzaldehyd unter Eiskühlung zufließen (v. Walther, Raetze, *J. pr.* [2] **65**, 266). — Öl. Spaltet leicht HCN ab. Die Hydroxylgruppe wird bei der Einw. von aromatischen Basen leicht durch den Rest Ar·NH— ersetzt, so z. B. erhält man beim Erhitzen mit Anilin in alkoh. Lösung 4-Chlor-α-anilino-phenylessigsäure-nitril $C_6H_4Cl \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ (Syst. No. 1905).

Benzoat des Nitrils $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B*. Aus 4-Chlor-benzaldehyd und Benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (Francis, Davis, *Soc*. **95**, 1406). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57—58°.

Inakt. 2.5-Dichlor-α-oxy-phenylessigsäure, inakt. 2.5-Dichlor-mandelsäure $C_8H_6O_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B*. Aus dem Nitril (s. u.) durch 4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° (Gnehm, Schüle, *A*. **299**, 350). — Nadeln (aus wenig heißem Wasser). F: 84° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Nitril, inakt. 2.5-Dichlor-benzaldehyd-cyanhydrin $C_8H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B*. Durch Lösen der Disulfitverbindung des 2.5-Dichlor-benzaldehyds (Bd. VII, S. 237) in Wasser und Zusatz von konz. KCN-Lösung (1,5-fache theoretische Menge) unter Umrühren (G., Sch., *A*. **299**, 350). — Blättchen. F: 93°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Inakt. 4-Brom-α-oxy-phenylessigsäure, inakt. 4-Brom-mandelsäure $C_8H_7O_3Br = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B*. Durch Einw. von 10%iger Kalilauge auf 4.ω.ω-Tribrom-acetophenon (Bd. VII, S. 286) (Collet, *Bl*. [3] **21**, 68). Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 674) mit verd. Natronlauge (Söderbaum, *B*. **25**, 3467). — Nadeln (aus Benzol). F: 117—118° (S.), 118° (C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, in heißem $CHCl_3$ und Benzol (S.).

Inakt. 4-Jod-α-oxy-phenylessigsäure, inakt. 4-Jod-mandelsäure $C_8H_7O_3I = C_6H_4I \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B*. Bei 8-tägigem Stehen von ω.ω-Dibrom-4-jod-acetophenon (F: 86°; dargestellt durch Bromieren von 4-Jod-acetophenon in CS_2-Lösung) mit 10%iger Kalilauge (Schweitzer, *B*. **24**, 997). — F: 135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

Inakt. 2-Nitro-α-oxy-phenylessigsäure, inakt. 2-Nitro-mandelsäure $C_8H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B*. Man übergießt trocknes KCN mit einer äther. Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd, fügt unter starker Kühlung allmählich Salzsäure hinzu, versetzt die äther. Lösung mit überschüssigem Methylalkohol und leitet HCl ein; den gefällten salzsauren Iminoäther führt man durch Lösen in Wasser in 2-Nitro-mandelsäure-methylester über und verseift letzteren mit Schwefelsäure (Engler, Zielke, *B*. **22**, 208). Man löst ω.ω-Dibrom-2-nitro-acetophenon in sehr verd. (1:40) Kalilauge (Engler, Wöhrle, *B*. **20**, 2203). — *Darst*. Man übergießt 50 g 2-Nitro-benzaldehyd mit 50 g Wasser, setzt allmählich 200 g Disulfit in wäßr. Lösung (D: 1,36) bei 35—40° hinzu und versetzt die beim Abkühlen erstarrte Masse mit einer Lösung von 25 g KCN in 50 g Wasser unter Eiskühlung; das ausgeschiedene Nitril verseift man durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure (Heller, Amberger, *B*. **37**. 948). Durch Anwendung eines mäßigen Überschusses an KCN-Lösung wird die Ausbeute

besser (HELLER, MEYER, *B.* **39**, 2336). — Krystalle (aus $CHCl_3$ oder heißem Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (E., W.). F: 140° (E., W.). — Läßt man auf eine Lösung von inakt. 2-Nitro-mandelsäure in wäßr. Ammoniak Zinkstaub in Gegenwart von NH_4Cl einwirken, säuert die erhaltene Lösung nach halbstündigem Stehen mit Salzsäure an, bis der entstandene Niederschlag gelöst ist, und dunstet nach einigem Stehen im Vakuum ein, so erhält man N-Oxy-dioxindol (Syst. No. 3239) (H., *B.* **42**, 473; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 184693, 184694, 189841, 191855, 195812; *C.* **1907** II, 198, 199; *C.* **1908** I, 426, 782, 1436). Durch Zinkstaub und Essigsäure oder durch Zinnchlorür und Salzsäure erfolgt Reduktion zu Dioxindol (Syst. No. 3239) (H., A., *B.* **37**, 949).

Inakt. 2-Nitro-mandelsäure-methylester $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4.CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im Artikel 2-Nitro-mandelsäure. — Krystalle. F: 74,5°; wenig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther (ENGLER, ZIELKE, *B.* **22**, 208).

Inakt. 2-Nitro-mandelsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. salzsaurem 2-Nitro-mandelsäure-iminoäthyläther bei kurzem Stehen der wäßr. Lösung (HELLER, AMBERGER, *B.* **37**, 949). Beim Erhitzen der inakt. 2-Nitro-mandelsäure mit alkoh. Salzsäure (H., A.). — Nadelbüschel (aus Äther durch Ligroin). F: 49—50°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

Inakt. Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-äthylester $C_{17}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben O-Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-amid durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung von inakt. Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-nitril und Behandlung des Produktes mit Wasser (H., *B.* **39**, 2337). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Äther durch Ligroin). F: 72°. — Leicht löslich, außer in Ligroin. — Gibt mit $SnCl_2$ + Salzsäure in Alkohol 3-Benzoyloxy-2-oxo-indolin $C_6H_4{<}^{CH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}_{NH}{>}CO$ (Syst. No. 3239). Bei der Verseifung tritt Abspaltung von Benzoesäure ein.

Inakt. O-Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-amid $C_{15}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 4-stdg. Stehenlassen der Lösung von inakt. Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-nitril in konz. Schwefelsäure (H., *B.* **39**, 2337). — Nadeln (aus wenig Chloroform durch Ligroin oder aus Wasser). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, heißem Benzol und heißem Wasser, schwer in Äther und Ligroin. — Gibt mit $SnCl_2$ in Äther 3-Benzoyloxy-2-oxo-indolin. Spaltet bei der Verseifung Benzoesäure ab.

Inakt. 2-Nitro-mandelsäure-iminoäthyläther $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die gekühlte alkoh. Lösung des inakt. 2-Nitro-mandelsäure-nitrils (HELLER, AMBERGER, *B.* **37**, 949). — $C_{10}H_{12}O_4N_2 + HCl$. Krystalle. F: 133° (Aufschäumen). Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung scheidet nach einiger Zeit inakt. 2-Nitro-mandelsäure-äthylester ab.

Inakt. 2-Nitro-mandelsäure-nitril, inakt. 2-Nitro-benzaldehyd-cyanhydrin $C_8H_6O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* s. im Artikel inakt. 2-Nitro-mandelsäure. — Nadeln (aus Benzol oder aus Chloroform durch Ligroin). F: 95° (HELLER, AMBERGER, *B.* **37**, 948). Leicht löslich in Äther, Aceton und Alkohol (HE., A.). Löst sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure (HE., A.). — Bildet beim Belichten 2-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 368) (SACHS, HILPERT, *B.* **37**, 3427). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure die Verbindung $C_{16}H_{16}O_5N_4$ (s. u.) (HE., *B.* **39**, 2343; HE., SOURLIS, *B.* **41**, 373). Wird durch verd. Alkali in 2.2'-Dinitro-stilben-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure (Bd. IX, S. 945) und vorwiegend in 2-Nitroso-benzoesäure übergeführt (HE., A., *B.* **37**, 948; HE., *B.* **39**, 2335); die Bildung von 2-Nitroso-benzoesäure erfolgt glatt beim Lösen von 2-Nitro-mandelsäure-nitril in alkoh. Ammoniak (HE., *B.* **39**, 2335). Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure zu 2-Nitro-mandelsäure verseift (HE., A., *B.* **37**, 949). Beim Einleiten von Salzsäure in die kalte alkoh. Lösung entsteht das Hydrochlorid des 2-Nitro-mandelsäure-iminoäthyläthers (HE., A., *B.* **37**, 949). Mit Acetanhydrid und Natriumacetat erfolgt Bildung von Acetyl-2-nitro-mandelsäure-nitril, mit Benzoylchlorid in Pyridin erhält man Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-nitril (HE., *B.* **39**, 2336).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_5N_4$. Zur Konstitution vgl. HELLER, SOURLIS, *B.* **41**, 373; BAMBERGER, *B.* **42**, 3585 Anm.[1]) — *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-mandelsäure-nitril mit Essigsäure und Zinkstaub (HELLER, *B.* **39**, 2343; H., S., *B.* **41**, 374). — Krystallinisch. Färbt sich bei ca. 120° dunkel und schmilzt bei 180° unter Zersetzung und Schwärzung (H., S.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr leicht in verd. Säuren und Alkalien, in

[1]) Nach HELLER, SOURLIS (*B.* **41**, 373) ist diese Verbindung als eine Doppelverbindung von 2-Hydroxylamino-mandelsäure-nitril und 2-Dihydroxylamino-mandelsäure-nitril aufzufassen. REISSERT, HESSERT (*B.* **57** [1924], 964) geben ihr die Formel $C_{16}H_{18}O_5N_4$ und halten sie für ein Anhydrid des 2-Hydroxylamino-mandelsäure-amids. Vgl. auch HELLER, *B.* **57** [1924], 1501.

feuchtem Zustande auch in Überschuß 50%iger Essigsäure (H., S.). Das salzsaure Salz reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (H.). Das salzsaure Salz liefert bei der Einw. von Kalilauge Dioxindol (Syst. No. 3239), beim Stehen mit Wasser eine Verbindung $C_{16}H_{13}O_5N_3$ (s. u.) (H., S.). Bei der Einw. von heißer verd. Salzsäure auf das salzsaure Salz entstehen Anthroxansäureamid (Syst. No. 4308) und Isatin (H.). Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit Essigsäureanhydrid Isatin und N-Acetoxy-isatin (Syst. No. 3206) (H.). Die Verbindung $C_{16}H_{16}O_5N_4$ gibt in essigsaurer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin N-Oxy-isatin-β-phenylhydrazon (Syst. No. 3206), Isatin-α-phenylhydrazon (Syst. No. 3448) und Isatin-β-phenylhydrazon (Syst. No. 3206) (H., S.). — $C_{16}H_{16}O_5N_4 + 2HCl + H_2O$[1]. Quadratische Plättchen (aus Wasser durch konz. Salzsäure). Färbt sich bei 105°, zersetzt sich gegen 145° (H.).

Verbindung $C_{16}H_{13}O_5N_3$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen des salzsauren Salzes der Verbindung $C_{15}H_{16}O_5N_4$ (S. 211) in wäßr. Lösung (H., S., *B.* **41**, 376). — Färbt sich bei ca. 150° dunkel und zersetzt sich bei 175° unter Schwärzung. Schwer löslich. — Gibt mit verd. Alkali Isatin und Anthroxansäure.

Inakt. Acetyl-2-nitro-mandelsäure-nitril $C_{10}H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von inakt. 2-Nitro-mandelsäure-nitril mit Acetanhydrid und Natriumacetat (H., *B.* **39**, 2336). Beim Stehen von inakt. 2-Nitro-mandelsäure-nitril mit Acetylchlorid in Pyridin (H.). — Krystalle (aus Chloroform durch Ligroin). F: 52°. Leicht löslich.

Inakt. Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus inakt. 2-Nitro-mandelsäure-nitril und Benzoylchlorid in Pyridin (H., *B.* **39**, 2336). — Sternförmig verwachsene Stäbchen (aus absol. Alkohol). F: 90—91°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach rot. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali Krystalle vom Schmelzpunkt 230°. Gibt mit konz. Schwefelsäure O-Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-amid. Durch Einleiten von HCl in das eisgekühlte Gemisch des Nitrils mit Alkohol und Behandlung des Produktes mit Wasser entstehen O-Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-amid und Benzoyl-2-nitro-mandelsäure-äthylester.

Inakt. 3-Nitro-α-oxy-phenylessigsäure, inakt. 3-Nitro-mandelsäure $C_8H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man tropft unter Kühlung Salzsäure (D: 1,15) in ein Gemisch von mit Wasser angefeuchtetem KCN und einer äther. Lösung von 3-Nitro-benzaldehyd, leitet unter Kühlung HCl in die mit absol. Alkohol versetzte äther. Lösung des entstandenen Nitrils ein, führt den so gebildeten salzsauren Iminoäther durch Schütteln mit Wasser in den Äthylester über und verseift diesen mit verd. Natronlauge (BEYER, *J. pr.* [2] **31**, 391, 395). Aus $\omega.\omega$-Dibrom-3-nitro-acetophenon mit verd. (1:20) Kalilauge (ENGLER, WÖHRLE, *B.* **20**, 2203). Bei Einw. von $Cu(OH)_2$ und Ätzalkalien auf 3-Nitro-benzoylcarbinol (EVANS, BROOKS, *Am. Soc.* **30**, 408). Durch Behandeln von 3-Nitro-α-amino-phenylessigsäure in verd. schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und Kochen der Lösung (PLÖCHL, LOË, *B.* **18**, 1181). — Rhomboeder (aus Äther durch Petroläther). F: 119—120° (BEY.). Wenig löslich in Benzol, $CHCl_3$, Ligroin, leicht in Wasser, Alkohol und Äther (BEY.). — $NH_4C_8H_6O_5N$. Nadeln (BEY.). — $AgC_8H_6O_5N$. Nadeln (EN., W.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Petroläther). F: 63°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in kaltem Petroläther (BEYER, *J. pr.* [2] **31**, 394).

Iminoäthyläther $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* des Hydrochlorids s. im Artikel 3-Nitro-mandelsäure; zur Gewinnung des freien Iminoäthyläthers schüttelt man das Salz mit Kalilauge und Äther (B., *J. pr.* [2] **31**, 392). — Mikroskopische Nadeln (aus Ligroin). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, wenig in kaltem Ligroin. — Das salzsaure Salz krystallisiert in Nadeln. Schmilzt bei 129°, dabei stürmisch Äthylchlorid entwickelnd. Beim Schütteln mit Wasser entsteht 3-Nitro-mandelsäure-äthylester.

Inakt. 4-Nitro-α-oxy-phenylessigsäure, inakt. 4-Nitro-mandelsäure $C_8H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einw. sehr verd. Kalilauge auf $\omega.\omega$-Dibrom-4-nitro-acetophenon (ENGLER, ZIELKE, *B.* **22**, 205). Durch Eintröpfeln von Salzsäure in ein Gemisch von KCN und einer äther. Lösung von 4-Nitro-benzaldehyd unter Kühlung entsteht das Nitril, welches durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff in den salzsauren Iminomethyläther übergeführt wird; man behandelt diesen mit Wasser und verseift den gebildeten Methylester durch Erwärmen mit Schwefelsäure (gleiche Vol. H_2SO_4

---

[1]) Nach REISSERT, HESSERT (*B.* **57** [1924], 964) ist dieses Salz als salzsaures 2-Hydroxylamino-mandelsäure-amid $C_6H_4<^{CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2}_{NH \cdot OH} + HCl$ aufzufassen (vgl. HELLER, *B.* **57** [1924], 1501).

und Wasser) (E., Z., *B.* **22**, 208). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 126°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton. — Liefert beim Kochen mit konz. Sodalösung oder beim Stehen mit verd. Alkalien Azoxybenzoylameisensäure (Syst. No. 2214). Heiße Schwefelsäure spaltet CO ab.

Methylester $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. S. 212 bei der Säure. — Prismen (aus Benzol). F: 87° (E., Z., *B.* **22**, 209).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nädelchen (aus Ligroin). F: 75—76° (E., Z., *B.* **22**, 209).

Schwefelanaloga der inakt. Mandelsäure.

Inakt. α-Sulfhydryl-phenylessigsäure, inakt. α-Mercapto-phenylessigsäure, inakt. Phenylthioglykolsäure $C_8H_8O_2S = C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylchloressigsäure und KSH-Lösung im Wasserbade (Parravano, Tommasi, *G.* **39** II, 62). Aus Dibenzyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure mit Zink + Salzsäure (Ulpiani, Ciancarelli, *R. A. L.* [5] **12** II, 226). Beim Erwärmen von Dibenzyltrisulfid-α.α'-dicarbonsäure mit Kalilauge (U., C., *R. A. L.* [5] **12** II, 224). — Öl, das nach einiger Zeit krystallinisch wird. Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (U., C.). Färbt sich mit $FeCl_3$-Lösung blau und oxydiert sich dabei zur Dibenzyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure. — $NaC_8H_7O_2S$. Sehr hygroskopische Krystalle (P., T.). — $CoNa_2(C_8H_6O_2S)_2 + 2H_2O = Co[S(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2Na]_2 + 2H_2O$. Rotbraune Krystalle. Elektrische Leitfähigkeit: P., T. Kobalt läßt sich in dem Salze durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisen (P., T.).

Inakt. Dibenzyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot S \cdot S \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Sulfhydryl-phenylessigsäure und $FeCl_3$ in wäßr. Lösung (Ulpiani, Ciancarelli, *R. A. L.* [5] **12** II, 225). Durch Versetzen einer wäßr. Suspension von „Pentathiotetraphenylacetamid" (s. u.) mit 6 Mol.-Gew. KOH und Behandeln der Lösung mit Salzsäure und $FeCl_3$ (U., Chieffi, *R. A. L.* [5] **15** II, 516). — Krystallisiert mit $2H_2O$ in rektangulären Kryställchen. F: 198—200° (U., Ci.), 215° (U., Ch.). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Essigsäure, schwer in Äther (U., Ch.), löslich in Alkohol (U., Ci.). Bildet mit Zink + Salzsäure α-Sulfhydryl-phenylessigsäure zurück (U., Ci.).

Inakt. Dibenzyltrisulfid-α.α'-dicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4S_3 = [C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot S]_2S$. *B.* Man läßt auf eine 10%ige Lösung von Benzoylameisensäure mindestens 24 Stdn. H_2S einwirken (Ulpiani, Ciancarelli, *R. A. L.* [5] **12** II, 222). — Weiße Prismen (aus Alkohol durch Wasser). F: 145—148°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Brom oxydiert zu Benzoesäure, Zink und Salzsäure reduzieren zu Phenylessigsäure. Liefert mit Alkalien in der Wärme α-Sulfhydryl-phenylessigsäure.

Inakt. α-Rhodan-phenylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylchloressigsäure-äthylester und Ammoniumrhodanid in Alkohol (Wheeler, *Am.* **26**, 352). — Öl. Kp_{17}: 182—184°. — Beim Eindampfen mit konz. Salzsäure entsteht 2.4-Dioxo-5-phenyl-tetrahydrothiazol (Syst. No. 4298), beim Erwärmen mit Anilin Diphenylpseudothiohydantoin (Syst. No. 4298).

Inakt. α-[Benzaminothioformyl-mercapto]-phenylessigsäure-äthylester, inakt. α-[(N-Benzoyl-thiocarbaminyl)-mercapto]-phenylessigsäure-äthylester $C_{18}H_{17}O_3NS_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Rhodan-phenylessigsäure-äthylester und Thiobenzoesäure in siedendem Benzol (Wheeler, *Am.* **26**, 353). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 150—154°.

Inakt. Dibenzyltrisulfid-α.α'-dicarbonsäure-diamid $C_{16}H_{16}O_2N_2S_3 = [C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot S]_2S$. *B.* Bei Einw. von H_2S auf eine 5%ige wäßr. Lösung von Benzoylameisensäureamid (Syst. No. 1289) (Ulpiani, Ciancarelli, *R. A. L.* [5] **12** II, 227). — Prismen mit 1 Mol. Wasser (aus Alkohol). F: 217° (U., Ci.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Aceton, noch weniger in Ligroin und Chloroform, ziemlich in warmem Alkohol (U., Ci.). — Wird durch Alkalien in α-Sulfhydryl-phenylessigsäure (s. o.) übergeführt (U., Ci.). Liefert in alkoh. Lösung beim Einleiten von NH_2 „Pentathiotetraphenylacetamid" (s. u.) (U., Chieffi, *R. A. L.* [5] **15** II, 514).

Inakt. Tetrabenzylpentasulfid-α.α'.α''.α'''-tetracarbonsäure-tetraamid, „Pentathiotetraphenylacetamid" $C_{32}H_{32}O_4N_4S_5 = [C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot S]_4S$. *B.* Aus Phenyldichloressigsäure-amid oder Benzoylameisensäureamid in alkoh. Lösung durch $(NH_4)_2S$ oder aus Dibenzyltrisulfid-α.α'-dicarbonsäure-diamid in alkoh. Lösung beim Einleiten von NH_3 (U., Ch., *R. A. L.* [5] **15** II, 513, 514). — Krystalle mit $2H_2O$. F: 235°. Unlöslich in fast allen organischen Solvenzien, etwas löslich in Eisessig. — Liefert bei Behandlung mit 6 Mol.-Gew. KOH und Zusatz von Salzsäure und $FeCl_3$ zur Lösung Dibenzyldisulfid-α.α'-dicarbonsäure (s. o.).

5. ***3-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1). 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 3-Oxy-o-toluylsäure***[1] $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 15-stdg. Erhitzen von Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5), Naphthyl-amin-(2)-disulfonsäure-(4.8), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.5) oder 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Natronlauge auf 250° (KALLE & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 148). — Krystalle (aus Wasser). F: 141,5—142° (K. & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 149; BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1885), 145—146° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 52). Bei der Reduktion durch Natrium und Alkohol entstehen drei stereoisomere 2-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäuren-(1) (S. 8 und 9) (B., PE.). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,40) in Eisessig 4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure und 6-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure (s. u.) (E., PF.). Beim Erhitzen mit Kalk entsteht o-Kresol (K. & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 149). Überführung in ein Dioxydimethylanthrachinon durch Erhitzen mit Zinkchlorid: K. & Co., D. R. P. 87620; *Frdl.* **4**, 336.

CO_2H, CH_3, OH

Acetat $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. Nadeln. F: 144,5° (KALLE & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 149).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 74,5—75,5° (AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 611 Anm.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 611.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure mit Alkohol und HCl (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 55) oder mit alkoh. Schwefelsäure (BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1885). — Prismatische Krystalle. F: 69° (E., PF.; B., PE.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unter Kühlung 4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester und 6-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester (E., PF.).

Nitril, 3-Cyan-o-kresol[2] $C_8H_7ON = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Diazotieren von 3-Amino-2-methyl-benzonitril und Verkochen der Diazolösung (NOELTING, *B.* **37**, 1027). Durch Behandeln von diazotiertem 2-Oxy-6-amino-1-methyl-benzol mit Kaliumkupfercyanürlösung (N.). — Nadeln (aus Wasser). F: 195°.

4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure, 4 oder 5-Nitro-3-oxy-o-toluylsäure $C_8H_7O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 6-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure (s. u.) beim Nitrieren von 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 53). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 6-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester beim Nitrieren von 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unter Kühlung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 56). Durch Veresterung der 4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure (s. o.) mit Alkohol und Schwefelsäure (E., PF.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 72°.

6-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-3-oxy-o-toluylsäure $C_8H_7O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. im Artikel 4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure. — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Erweicht bei 100°, erstarrt bei weiterem Erhitzen und schmilzt bei 208° unter Zersetzung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 53).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei 4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester. — Gelbliche prismatische Nadeln (aus Benzol). F: 143—145° (E., PF., *A.* **311**, 56).

6. ***4-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Oxy-o-toluylsäure***[1] $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure bei mehrtägigem Erhitzen von m-Kresol mit CCl_4, Ätznatron und etwas Alkohol auf 100° (SCHALL, *B.* **12**, 819). Beim Schmelzen von 4-Oxy-2-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 95) (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 778) oder von 2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4) (JACOBSEN, *B.* **14**, 40) mit Kali. Beim Behandeln von 4-Amino-2-methyl-benzoesäure mit salpetriger Säure (J., *B.* **17**, 164). — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 177—178° (T., SCHO.). Fast unlöslich in Chloroform, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (T., SCHO.; J., *B.* **14**, 40, 41). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in CO_2 und m-Kresol (J., *B.* **14**, 41). — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (T., SCHO.; J., *B.* **14**, 41). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (J., *B.* **14**, 41).

CO_2H, CH_3, OH

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Methylester $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (S. 215) durch Erwärmen mit Alkalien (SCHALL, *B.* **12**, 824, 825). Aus 4-Methoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure durch Oxydation mit MnO_2 + 50%iger Essigsäure oder mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung + Eisessig (EIJKMAN, *C.* **1904 I**, 1597). Man stellt

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.
[2]) Bezifferung des o-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

aus Methyl-m-tolyl-äther und Phenylsenföl in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ das 4-Methoxy-2-methyl-thiobenzanilid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ dar und verseift dieses durch Erhitzen mit Sodalösung im Druckrohr auf 170—180° (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 572, 579, 580). — Nadeln (aus Wasser). F: 176° (SCH.; EI.).

Äthyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Äthoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure durch Oxydation mit MnO_2 + 50%iger Essigsäure oder mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung + Eisessig (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). Man stellt aus Äthyl-m-tolyl-äther und Phenylsenföl in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ das 4-Äthoxy-2-methyl-thiobenzanilid $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ dar und verseift dieses durch Erhitzen mit Sodalösung im Druckrohr auf 170—180° (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **59**, 572, 580). — Nadeln (aus Wasser). F: 146° (G.; EI.).

Methylester der Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der 4-Oxy-2-methyl-benzoesäure durch Behandeln mit Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 140—150° (SCHALL, *B.* **12**, 823, 824). — Dickflüssiges Öl. Mit Wasserdampf flüchtig.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4)-monoäthylester-(2) durch Erhitzen (CLAISEN, *A.* **297**, 46). — Nadeln (aus Ligroin). F: 92—93°. Kp: 306—308°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung.

3.5-Dibrom-4-oxy-2-methyl-benzoesäure, 3.5-Dibrom-4-oxy-o-toluylsäure $C_8H_6O_3Br_2 = HO \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methyl-benzaldehyds (Bd. VIII, S. 96) mit $KMnO_4$ in 5%iger Natronlauge (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3041). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 232°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol.

7. ***5-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 5-Oxy-o-toluylsäure***[1]) $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BAUDISCH, HIBBERT, PERKIN, *Soc.* **95**, 1872; B., P., *Soc.* **95**, 1883. *B.* Beim Behandeln von 5-Amino-2-methyl-benzoesäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* **17**, 163). Beim Schmelzen von 2-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5) (J., *B.* **16**, 1963) oder von 2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(5) (J., *B.* **14**, 41) mit Kaliumhydroxyd. Durch 12-stdg. Erhitzen von Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7), von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7), von 8-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) oder von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Natronlauge auf 260° unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 148). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) mit Natronlauge auf 260° (K. & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 148) oder 270—280° (Höchster Farbw., D. R. P. 81281; *Frdl.* **4**, 149) oder von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) mit Natronlauge auf 260° (K. & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 148) oder auf 260—320° (Höchster Farbw., D. R. P. 81333; *Frdl.* **4**, 150). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 179° (K. & Co., D. R. P. 91201), 179—180° (Höchster Farbw., D. R. P. 81333), 182° (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350**, 253), 183° (J., *B.* **16**, 1963; B., H., P.), 183—184° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 57). Mit Wasserdampf flüchtig (J., *B.* **14**, 41). Sublimiert unzersetzt (J., *B.* **14**, 41; Höchster Farbw., D. R. P. 81333). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser (J., *B.* **14**, 41; Höchster Farbw., D. R. P. 81281, 81333; *Frdl.* **4**, 149, 150), schwer in Chloroform (J., *B.* **14**, 41; **16**, 1963). Gibt mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag (J., *B.* **14**, 41; Höchster Farbw., D. R. P. 81333; *Frdl.* **4**, 150). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht ein Gemisch von vier stereoisomeren 2-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäuren-(1) (S. 9) sowie 2-Methyl-cyclohexen-(2)-ol-(5)-carbonsäure-(1) (S. 30) (B., H., P.). Liefert mit Brom in der Kälte 4.6-Dibrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure mit überschüssigem Brom bei 100° 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure (Z., F.). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1.4) in Eisessig (E., PFYL) oder mit Salpeterschwefelsäure (Z., F.) werden 4-Nitro- und 6-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure erhalten. Überführung in Anthrachinonderivate: K. & Co., D. R. P. 87620; *Frdl.* **4**, 336. Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200—220° unverändert (J., *B.* **14**, 41; **16**, 1963; K. & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* **4**, 149). — Calciumsalz. Prismen. In Wasser sehr leicht löslich (J., *B.* **16**, 1963).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Methylesters $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (JACOBSEN, *B.* **16**, 1964). — Nadeln (aus Wasser). F: 146°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Wird beim Erwärmen mit alkal. Permanganatlösung in 4-Methoxy-phthalsäure (Syst. No. 1140) übergeführt. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Mäßig leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 74,5—75° (AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 611). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU.

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

Methylester der Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure durch Erhitzen mit Methyljodid auf 140° (JACOBSEN, *B.* **16**, 1964). — Öl. — Liefert bei der Verseifung die Methyläthersäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure mit Alkohol und Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 57). — Krystallinische Masse. F: 67°. — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig 4-Nitro- und 6-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester.

4.6-Dibrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure, 4.6-Dibrom-5-oxy-o-toluylsäure $C_8H_6O_3Br_2 = HO \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure mit unverdünntem Brom oder mit Brom in Eisessig (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350**, 254). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 141°. Krystallisiert aus Eisessig in Nadeln, die Eisessig enthalten und bei 90° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Petroläther und kaltem Wasser. — Liefert mit Brom bei 100° 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure. Mit HNO_3 oder $NaNO_2$ entsteht 4-Brom-6-nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure.

Acetat $C_{10}H_8O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350**, 255). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin.

Methylester $C_9H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4.6-Dibrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure und Methyljodid (Z., F., *A.* **350**, 255). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther.

3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure, 3.4.6-Tribrom-5-oxy-o-toluylsäure $C_8H_5O_3Br_3 = HO \cdot C_6Br_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure oder aus 4.6-Dibrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure beim Erhitzen mit Brom auf 100° (Z., F., *A.* **350**, 255). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 193—194°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eis-

I. (Br; HO·; CO; O; Br·; CHBr; Br) II. (CO_2H; Br·; ·CHO; HO·; ·Br; Br) III. (Br; HO·; CO; O; Br·; CH(OH); Br)

essig, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in Benzin und kaltem Wasser (Z., F., *A.* **350**, 256). — Liefert mit überschüssigem trocknem Brom bei 130—140° 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-brommethyl-benzoesäure und das Additionsprodukt $2HO \cdot C_6Br_3(CH_2Br) \cdot CO_2H + Br_2$ (S. 217; mit überschüssigem feuchtem Brom (auf 5 g Säure 2 ccm Brom und 0,5 ccm Wasser) bei 130—140° wenig 3.4.5.7-Tetrabrom-6-oxy-phthalid (Formel I) und viel Tribromoxyphthal-

IV. (Br; HO·; CO; O; Br·; CBr_2; Br) V. (Br; Br·; CO; O; HO·; CO; Br)

aldehydsäure (Formel II bezw. Formel III); mit feuchtem Brom (auf 10 g Säure 6 ccm Brom und 0,5 g Wasser) bei 200° zunächst 3.3.4.5.7-Pentabrom-6-oxy-phthalid (Formel IV), das sich weiter in das Anhydrid der 3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure (Formel V) umwandelt (Z., F., *A.* **350**, 257, 260; Z., BUFF, *A.* **361**, 219, 228, 239, 241).

Acetat $C_{10}H_7O_4Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350**, 256). — Prismen (aus Eisessig). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig und Benzol.

3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-brommethyl-benzoesäure, 3.4.6.2[1]-Tetrabrom-5-oxy-o-toluylsäure $C_8H_4O_3Br_4 = HO \cdot C_6Br_3(CH_2Br) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.6-Tri-

VI. (Br; HO·; CO; O; Br·; CH_2; Br) VII. (Br; HO·; CO; $N \cdot C_6H_5$; Br·; CH_2; Br)

brom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure mit überschüssigem trocknem Brom im Rohr auf 120° bis 125° (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350**, 257; Z., BUFF, *A.* **361**, 219). — Nadeln (aus Benzol). F: 168°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, ziemlich schwer in Benzol und Benzin (Z., F.,

A. **350,** 257). — Liefert beim Erhitzen mit Brom in CCl_4 das Additionsprodukt $2C_8H_4O_3Br_4 + Br_2$ (s. u.) (Z., F., *A.* **350,** 260). Liefert beim Stehen mit Sodalösung oder beim Kochen mit wäßr. Aceton 4.5.7-Tribrom-6-oxy-phthalid (Formel VI) (Z., F., *A.* **350,** 261), beim Stehen mit Methylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-methoxymethyl-benzoesäure $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6Br_3(OH) \cdot CO_2H$ (Z., F., *A.* **350,** 258), mit Anilin 4.5.7-Tribrom-6-oxy-1-oxo-2-phenyl-isoindolin (Formel VII) (Z., F., *A.* **350,** 262). — Verbindung mit Brom $2C_8H_4O_3Br_4 + Br_2$. *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure bei 5—6-stdg. Erhitzen mit viel trocknem Brom im Druckrohr auf 135—140° (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350,** 260; Z., BUFF, *A.* **361,** 219). Durch Erhitzen der 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-brommethyl-benzoesäure mit Brom in CCl_4 (Z., F.). — Rote Nadeln (aus Brom und HBr enthaltendem Eisessig). — Spaltet leicht Brom ab unter Rückbildung der 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-brommethyl-benzoesäure (Z., F.).

Acetat $C_{10}H_6O_4Br_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_3(CH_2Br) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-brommethyl-benzoesäure durch Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350,** 258). — Nadeln (aus Benzol). F: 198—199°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol. — Leicht löslich in Soda unter Bildung von 4.5.7-Tribrom-6-oxy-phthalid (Formel VI).

4-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Nitro-5-oxy-o-toluylsäure $C_8H_7O_5N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 6-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure (s. u.) beim Nitrieren von 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1.4) in Eisessig (EINHORN, PFYL, *A.* **311,** 57) oder mit Salpeterschwefelsäure (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350,** 263). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (Z., F.), 163—164° (E., PFYL). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol und heißem Wasser (Z., F.).

Methylester $C_9H_9O_5N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der 4-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure mit Methylalkohol und HCl (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350,** 263, 265). — Gelbe Blätter (aus verd. Methylalkohol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung der 4-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure mit Alkohol und HCl (EINHORN, PFYL, *A.* **311,** 58). Neben 6-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester beim Nitrieren von 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (E., PFYL). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77—79°.

6-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-5-oxy-o-toluylsäure $C_8H_7O_5N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (EINHORN, PFYL, *A.* **311,** 57) oder mit Salpeterschwefelsäure (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350,** 263), neben 4-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure (E., PFYL; Z., F.). — Gelbe Prismen (aus Essigester oder Alkohol), Blätter (aus Wasser). F: 196—197° (E., PFYL), 197° (Z., F.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und kaltem Wasser (Z., F.). — Liefert beim Bromieren 4-Brom-6-nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure (Z., F.). Läßt sich durch Alkohol und Säure nicht verestern (E., PFYL; Z., F.). — Bariumsalz. Orangeroter krystallinischer Niederschlag (Z., F.).

Acetat $C_{10}H_9O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350,** 264). — Fast farblose Blätter (aus verd. Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, weniger in Benzol.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 4-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester beim Nitrieren von 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (EINHORN, PFYL, *A.* **311,** 58). — Öl.

4-Brom-6-nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Brom-6-nitro-5-oxy-o-toluylsäure $C_8H_6O_5NBr = HO \cdot C_6HBr(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure mit HNO_3 oder besser mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350,** 265). Aus 6-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure durch Bromierung (Z., F., *A.* **350,** 266). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Benzol und Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Sn und HCl 5-Brom-3-amino-4-oxy-1-methyl-benzol, mit Schwefelalkali 4-Brom-6-amino-5-oxy-2-methyl-benzoesäure.

8. ***6-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Oxy-o-toluylsäure***[1]***, 6-Methyl-salicylsäure***[2]***, β-m-Homosalicylsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Ausbeute bei gelindem Schmelzen von 6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd mit Ätzkali bei 200° (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35,** 139). Beim Schmelzen des bei 167° schmelzenden Präparats von 5-Brom-2-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 470) mit Kali (JACOBSEN, *B.* **16,** 1963).

[Formel: CO_2H; HO— ⬡ —CH_3]

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

— Nadeln (aus Wasser). F: 168° (J.), 168—169° (Ch., B.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (J.). Löst sich bei 25° in 700 Tln. Wasser (J.). Leicht löslich in heißem Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Äther (J.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 883,4 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] **50**, 389). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}06 \times 10^{-3}$ (St., L., *J. pr.* [2] **50**, 389). — Über die Einw. von Jod auf alkal. 6-Oxy-2-methyl-benzoesäure-Lösungen vgl. Bayer & Co., D. R. P. 52833; *Frdl.* **2**, 508. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in CO_2 und m-Kresol (J.). — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt (J.; Ch., B.).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 6-Methoxy-2-methyl-benzaldehyd mit $KMnO_4$ (Chuit, Bolsing, *Bl.* [3] **35**, 142). — Nadeln (aus Wasser). F: 139°. Ziemlich löslich in heißem Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ nicht.

4-Chlor-6-sulfhydryl-2-methyl-benzoesäure, 4-Chlor-6-mercapto-o-toluylsäure $C_8H_7O_2ClS = HS \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril der 4-Chlor-2-methyl-benzoesäure-sulfinsäure-(6) (Syst. No. 1513) durch saure Reduktionsmittel (Höchster Farbw., D. R. P. 216269; *C.* **1909** II, 1951). — Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 235°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

9. ***2¹-Oxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxymethyl-benzoesäure, 2¹-Oxy-o-toluylsäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen ihres Lactons (Phthalid) (Syst. No. 2463) in kochender Natronlauge (Hessert, *B.* **10**, 1446). Beim Erwärmen von N-Nitroso-phthalimidin (Syst. No. 3183) (aus 100 g Phthalimid bereitet) mit 500 ccm $10^0/_0$iger Natronlauge (Graebe, *A.* **247**, 292). — Nadeln. Schmilzt bei 118° (He.), 120° (Hjelt, *B.* **25**, 524), 128° (Zincke, Fries, *A.* **334**, 359), dabei wird Phthalid zurückgebildet (He.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,428 Tle. Säure (Hj., *B.* **25**, 524). Leicht löslich in Alkohol und Äther (He.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 887,8 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] **50**, 390, 399, 400). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}51 \times 10^{-4}$ (Collan, *Ph. Ch.* **10**, 133). — In wäßr. Lösung findet allmählich Phthalidbildung statt, ebenso beim Erwärmen mit Acetylchlorid (Hj., *B.* **25**, 524). Geschwindigkeit des Übergangs in Phthalid in $^1/_{50}$-normaler wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen: Hj., *Öf. Fi.* **34**, 196; C., *Öf. Fi.* **34**, 254; *Ph. Ch.* **10**, 134. Geschwindigkeit dieser Reaktion in Gegenwart von Glykolsäure: C., *Öf. Fi.* **34**, 259; *Ph. Ch.* **10**, 137. — $KC_8H_7O_3$. Nadeln. Löslich in Alkohol (Hj., *B.* **25**, 524). — $AgC_8H_7O_3$. Oktaeder (He.). — $Ba(C_8H_7O_3)_2$ (He.; Hj., *B.* **25**, 524).

2-Äthoxymethyl-benzonitril $C_{10}H_{11}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1,15 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol mit einer Lösung von 7,65 g o-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) in 20 ccm Alkohol (Cassirer, *B.* **25**, 3020). — Öl. Kp: 242°. — Beim Eintragen in gekühlte Schwefelsäure entsteht Pseudophthalimidin $C_6H_4{<}{C(:NH) \atop CH_2}{>}O$ (Syst. No. 2463). Bei 2-stdg. Erhitzen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung in alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° wird 2-Äthoxymethyl-thiobenzamid (S. 219) gebildet.

2-Phenoxymethyl-benzonitril $C_{14}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1,15 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol mit 4,7 g Phenol und 7,65 g o-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468), gelöst in 25 ccm Alkohol (Cassirer, *B.* **25**, 3019). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63—65°. — Bei 2-stdg. Erhitzen der mit H_2S gesättigten Lösung in alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° wird 2-Phenoxymethyl-thiobenzamid (S. 219) gebildet.

2-Oxymethyl-benzhydrazid, 2-Oxymethyl-benzoylhydrazin $C_8H_{10}O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Phthalid (Syst. No. 2463) und Hydrazinhydrat durch Erwärmen in Alkohol oder mehrstündiges Kochen der wäßr. Lösung (Wedel, *B.* **33**, 768). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Äther. — Wird durch kalte verd. Kalilauge in Hydrazin und 2-oxymethyl-benzoesaures Kalium gespalten.

N-Benzal-2-oxymethyl-benzhydrazid, Benzaldehyd-[2-oxymethyl-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 2-Oxymethyl-benzhydrazid mit Benzaldehyd (Wedel, *B.* **33**, 769). — Schuppen (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich, außer in Wasser, Ligroin und Äther.

4-Nitro-2-oxymethyl-benzoesäure, 4-Nitro-2¹-oxy-o-toluylsäure $C_8H_7O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 5-Nitro-phthalid $O_2N \cdot C_6H_3{<}{CO \atop CH_2}{>}O$ (Syst. No. 2463) in Kalilauge (Hönig, *B.* **18**, 3451). — Nadeln. F: 129°. Unlöslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, zerfließlich in Äther. — Beim Erhitzen

oberhalb des Schmelzpunktes wird 5-Nitro-phthalid zurückgebildet. Auch beim Behandeln des Silbersalzes mit C_2H_5I entsteht 5-Nitro-phthalid. — $AgC_8H_6O_5N$. Nadeln (aus Wasser).

2-[Methylmercapto-methyl]-benzoesäure, Methylbenzylsulfid-o-carbonsäure $C_9H_{10}O_2S = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 g Methyl-[2-cyan-benzyl]-sulfid (s. u.) mit 12 ccm konz. Salzsäure im Druckrohr auf 100° (DAY, GABRIEL, *B.* **23**, 2485). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in Wasser.

2-Mercaptomethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzylmercaptan bezw. **Pseudothiophthalimidin, 1-Imino-thiophthalan** $C_8H_7NS = HS\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$ bezw. $C_6H_4<{C(:NH)\atop CH_2}>S$. *B.* Bei 1-stdg. Stehen einer unter Kühlung mit 4 ccm 4-fach normaler alkoh. KSH-Lösung versetzten Lösung von 2 g 2-Cyan-benzylchlorid in 2 ccm Alkohol (DAY, GABRIEL, *B.* **23**, 2486). Man erwärmt eine Lösung von 15 g 2-Cyan-benzylrhodanid (s. u.) in 75 ccm konz. Schwefelsäure, anfangs auf 30—50°, zuletzt auf 60—70° (DAY, G., *B.* **23**, 2480). — Nadeln (aus Ligroin). F: 62° (DAY, G.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther (DAY, G.). — Wird von Kaliumferricyanid und Natronlauge zu Bis-[2-cyan-benzyl]-disulfid (s. u.) oxydiert (DAY, G.). Geht beim Stehen mit alkoh. Kaliumsulfhydratlösung zunächst in Dithiophthalid $C_6H_4<{CH_2\atop CS}>S$ (Syst. No. 2463) und dann in die Verbindung $CH_2<{C_6H_4\atop S}>C:C<{C_6H_4\atop S}>CS$ (Syst. No. 2748) über (DAY., G.; GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2646). Gibt beim Kochen mit Natronlauge eine ammoniaklösliche, gegen 120° schmelzende Verbindung (vermutlich $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SH$), die beim Kochen mit Wasser in Thiophthalid $C_6H_4<{CO\atop CH_2}>S$ (Syst. No. 2463) übergeht (DAY, G.). Beim Stehen der Lösung in Methyljodid wird 1-Methylimino-thiophthalan (Syst. No. 2463) neben jodwasserstoffsaurem 1-Imino-thiophthalan gebildet (DAY, G.). Liefert mit Methyljodid in Gegenwart von Alkali Methyl-[2-cyan-benzyl]-sulfid (s. u.) (DAY, G.). — $C_8H_7NS + HCl$. Leicht lösliche Nadeln (DAY, G.). — $C_8H_7NS + HI$. Nadeln (DAY, G.). — $2C_8H_7NS + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Schwer lösliche orangegelbe Prismen (DAY, G.).

2-[Methylmercapto-methyl]-benzonitril, Methyl-[2-cyan-benzyl]-sulfid $C_9H_9NS = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 6 g 2-Cyan-benzylmercaptan (s. o.) in 40 ccm alkoh. Normalkalilauge mit 9 g CH_3I (DAY, GABRIEL, *B.* **23**, 2484). — Öl. Kp_{757}: 278°. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in Methylbenzylsulfid-o-carbonsäure (s. o.) über.

2-Rhodanmethyl-benzonitril, 2-Cyan-benzylrhodanid $C_9H_6N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Bei 1½—2-stdg. Kochen einer Lösung von 10 g Rhodankalium in 200 g 95%-igem Alkohol mit 15,5 g 2-Cyan-benzylchlorid (DAY, GABRIEL, *B.* **23**, 2479). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86°. — Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° entsteht Thiophthalid $C_6H_4<{CO\atop CH_2}>S$. Bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Cyan-benzylmercaptan (s. o.).

Bis-[2-cyan-benzyl]-sulfid, 2.2'-Dicyan-dibenzylsulfid $C_{16}H_{12}N_2S = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Einw. alkoh. K_2S-Lösung auf 2-Cyan-benzylchlorid (GABRIEL, LANDSBERGER, *B.* **31**, 2648 Anm.). — Schuppen (aus Alkohol). F: 111°.

Bis-[2-cyan-benzyl]-disulfid, 2.2'-Dicyan-dibenzyldisulfid $C_{16}H_{12}N_2S_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Oxydation einer alkal. Lösung von 2-Cyan-benzylmercaptan mit Kaliumferricyanid (DAY, GABRIEL, *B.* **23**, 2485). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. — Mit konz. Salzsäure bei 160° entsteht Thiophthalid $C_6H_4<{CO\atop CH_2}>S$.

2-Äthoxymethyl-thiobenzamid $C_{10}H_{13}ONS = C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(SH):NH$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen der mit H_2S gesättigten Lösung von 2-Äthoxymethyl-benzonitril (S. 218) in alkoh. Ammoniak auf 100° im geschlossenen Rohr (CASSIRER, *B.* **25**, 3020). — Krystalle (aus Wasser). F: 84°.

2-Phenoxymethyl-thiobenzamid $C_{14}H_{13}ONS = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(SH):NH$. *B.* Man erhitzt eine mit H_2S gesättigte Lösung von 5 g 2-Phenoxymethyl-benzonitril (S. 218) in 10 ccm alkoh. Ammoniak 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° (CASSIRER, *B.* **25**, 3019). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 84°.

2-Oxymethyl-monothiobenzoesäure, 2¹-Oxy-monothio-o-toluylsäure $C_8H_8O_2S = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot SH$ oder **2-Sulfhydrylmethyl-benzoesäure, 2¹-Mercapto-o-toluylsäure** $C_8H_8O_2S = HS\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Thiophthalid $C_6H_4<{CH_2\atop CO}>S$ (Syst. No. 2463) mit verd. Natronlauge (GRAEBE, *A.* **247**, 299). — Nadeln (aus Wasser). F: 127° (korr.) (Zers.). — Zerfällt bei 140—150° in Wasser und Thiophthalid.

2-Cyan-benzylselenmercaptan bezw. **Pseudoselenophthalimidin, 1-Imino-selenophthalan** $C_8H_7NSe = HSe\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$ bezw. $C_6H_4<{C(:NH) \atop CH_2}>Se$. *B.* Das Sulfat entsteht neben geringen Mengen harziger Produkte beim allmählichen Eintragen von 10 g 2-Cyan-benzylselenocyanat (s. u.) in 75 ccm konz. Schwefelsäure; durch Übersättigen mit Natriumcarbonat erhält man die freie Verbindung (DRORY, *B.* **24**, 2564). Das Hydrochlorid bildet sich bei 5-stdg. Erhitzen von 2,5 g 2-Cyan-benzylselenocyanat mit 25 ccm konz. Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 100°, neben 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) (D.). Das Hydrobromid entsteht neben wenig 2-Cyan-benzylbromid bei ca. 1-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Cyan-benzylselenocyanat mit 20 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (D.). Das Perjodid entsteht bei 5-stdg. Erhitzen von 5 g 2-Cyan-benzylselenocyanat mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) auf 100° im geschlossenen Rohr, neben sehr geringen Mengen einer gegen 100° schmelzenden Verbindung (vielleicht 2-Cyan-benzyljodid) (D.). — Öl von widerlichem Geruch. Erstarrt beim Stehen im geschlossenen Gefäß teilweise und wird dann beim Erwärmen gegen 30° wieder flüssig. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bildet sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren Salze. Geht an der Luft allmählich in Bis-[2-cyan-benzyl]-diselenid über. Die halogenwasserstoffsauren Salze zerfallen beim Eindampfen mit Wasser in Phthalid, 2-Cyan-benzylhalogenid und Selen. Beim Stehen der alkoh. Lösung des Pseudoselenophthalimidins mit überschüssigem alkoh. Kali in der Wärme oder beim Erwärmen einer verd. wäßr. Lösung des Sulfats entsteht Selenophthalid $C_6H_4<{CO \atop CH_2}>Se$. Liefert mit Methyljodid in alkal. Lösung Methyl-[2-cyan-benzyl]-selenid (s. u.). — Salzsaures Salz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_7NSe + HBr$. Nadeln. F: 264°. Schwer löslich in Wasser. — $C_8H_7NSe + HI + I$. Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, sonst fast unlöslich. — Sulfat. Nadeln (aus Wasser). F: 145—150° (Zers.). — Pikrat $C_8H_7NSe + C_6H_3O_7N_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol; scheidet sich daraus als grünliches Pulver ab. Zersetzt sich gegen 170°, ohne zu schmelzen. — $2C_8H_7NSe + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes, unlösliches Pulver.

Methyl-[2-cyan-benzyl]-selenid $C_9H_9NSe = CH_3\cdot Se\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Bei 3-stdg. Stehen einer mit 1,6 g KOH und 2 g CH_3I versetzten alkoh. Lösung von 4 g des salzsauren Pseudoselenophthalimidins (s. o.) (DRORY, *B.* **24**, 2568). — Gelbbraunes, unangenehm riechendes Öl. Destilliert unzersetzt zwischen 180—200°.

2-Cyan-benzylselenocyanat $C_9H_6N_2Se = NC\cdot Se\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen der alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von 2-Cyan-benzylchlorid und Kaliumselenocyanat (Bd. III, S. 225) (DRORY, *B.* **24**, 2565). — Prismen (aus Benzol). F: 121°. Zersetzt sich bei 200°. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther, Ligroin, CS_2, Aceton und Benzol. — Beim allmählichen Eintragen in konz. Schwefelsäure entsteht das Sulfat des Pseudoselenophthalimidins (s. o.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (D: 1,19) oder rauchender Bromwasserstoffsäure im Druckrohr auf 100° entstehen das Hydrochlorid bezw. das Hydrobromid des Pseudoselenophthalimidins und 2-Cyan-benzylchlorid bezw. 2-Cyan-benzylbromid. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) im Druckrohr auf 100° entsteht das Perjodid des Pseudoselenophthalimidins neben sehr geringen Mengen einer gegen 100° schmelzenden Verbindung (vielleicht 2-Cyan-benzyljodid).

Bis-[2-cyan-benzyl]-diselenid, 2.2'-Dicyan-dibenzyldiselenid $C_{16}H_{12}N_2Se_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot Se\cdot Se\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2-Cyan-benzylselenmercaptan mit Natronlauge (DRORY, *B.* **24**, 2568). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei 108—110°. Löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Chloroform und CS_2. — Rauchende Salzsäure erzeugt bei 160° Phthalid.

10. ***2-Oxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure, 2-Oxy-m-toluylsäure***[1]***, 3-Methyl-salicylsäure***[2]***, o-Homosalicylsäure, o-Kresotinsäure, β-Kresotinsäure*** $C_8H_8O_3$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Kresolalkali mit CO_2 unter Druck bei Temperaturen unter 160° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 65316; *Frdl.* **3**, 829; vgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 220; *Z.* **1869**, 623; KEKULÉ, *B.* **7**, 1006; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 456; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 138563; *C.* **1903** I, 372). Aus o-Kresol und Kaliumdicarbonat in Glycerin im CO_2-Strom bei 180° (BRUNNER, *A.* **351**, 319). Entsteht in geringer Menge neben viel 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure bei mehrtägigem Erhitzen von o-Kresol mit CCl_4 und Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 100° (SCHALL, *B.* **12**, 818).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, CH_3]

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

Beim Schmelzen von 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 98) mit Kaliumhydroxyd (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 776). Beim Erhitzen von 2-Amino-3-methyl-benzoesäure in verd. schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit (JA., *B.* **14**, 2354; vgl. FINDEKLEE, *B.* **38**, 3556).

Nadeln (aus heißem Wasser oder verd. Alkohol). F: 159—160° (IHLE; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 776), 162° (TIE., *B.* **12**, 1341), 163—164° (KEKULÉ; JA., *B.* **14**, 2354). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther (TIE., SCHO.), Chloroform (I.; TIE., SCHO.). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* **85**, 1618. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 879,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **50**, 389). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}018\times 10^{-3}$ (ST., LANG.). Farbveränderung von Methylorange, Dimethylaminoazobenzol und Tropäolin 00 als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 104. 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure gibt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung (I.). — Beim Schmelzen mit Ätzkali und Bleidioxyd entsteht 2-Oxy-isophthalsäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 799). 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure wird durch Kaliumpersulfat in alkal. Lösung zu einem Produkt oxydiert, das beim Kochen mit Säuren 2.5-Dioxy-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1106) liefert (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81297; *Frdl.* **4**, 127). Wird durch Natrium und Amylalkohol in α-Methyl-pimelinsäure (Bd. II, S. 695) übergeführt (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 175). Beim Behandeln von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Eisessig in Gegenwart von Eisenpulver (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 377) oder in Chloroform (FORTNER, *M.* **22**, 950; BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2102) mit der berechneten Menge Brom entsteht 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure. Beim Erwärmen von 5 Tln. 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit 10,5 Tln. Brom in Eisessig auf dem Wasserbade wird x.x-Dibrom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure gebildet (EIN., EH.). Über die Einw. von Jod in alkal. Lösung vgl. BAYER & Co., D. R. P. 52833; *Frdl.* **2**, 508. Beim Nitrieren von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1.40) in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (EINH., PFYL, *A.* **311**, 47) neben 6-Nitro-o-kresol (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 98). 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure wird durch Einw. von $SOCl_2$ in 2-Oxy-3-methyl-benzoylchlorid übergeführt (H. MEYER, *M.* **22**, 433). Bei der Einw. von PCl_3 in siedendem Xylol entsteht Metaphosphorigsäure-[6-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester (S. 223) (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 223; R. ANSCH., SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 345). 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure liefert bei der Einw. von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 in Petroläther 2-Oxy-3-methyl-benzoylchlorid (R. ANSCH., *B.* **30**, 222; R. ANSCH., SCHR., W., ANSP., *A.* **346**, 342), bei gelindem Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 in Tetrachlorkohlenstoff Phosphorsäure-[6-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid (vgl. S. 223) (R. ANSCH., SCHR., W., ANSP.; L. ANSCHÜTZ, Privatmitteilung). Bei 3-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid (SCHÖPFF, *B.* **25**, 3645) oder bei der Einw. von Phosgen auf die Pyridinlösung bei 0° (EIN., METTLER, *B.* **35**, 3645) entsteht Di-o-kresotid (Syst. No. 2767). Beim Behandeln mit $POCl_3$ in Toluol oder Xylol wird „Tetra-o-kresotid" (S. 222) gebildet (R. ANSCH., *A.* **273**, 88; Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 70158; *Frdl.* **3**, 825). 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure wird von konz. Salzsäure bei 210° in CO_2 und o-Kresol gespalten (JA., *B.* **14**, 2354). Auch beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome auf 250° wird o-Kresol gebildet (IHLE). Bei der Einw. von Bernsteinsäuredichlorid auf 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure bezw. deren Salze entsteht Succinyl-di-o-kresotinsäure (S. 222) (BAYER & Co., D. R. P. 196634; *C.* **1908** I, 1347). 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure gibt beim Erwärmen mit 30—40%iger Formaldehydlösung in Gegenwart von konz. Salzsäure auf dem Wasserbade 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 1167) (GEIGY & Co., D. R. P. 49970; *Frdl.* **2**, 50; KAHL, *B.* **31**, 149). 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure kondensiert sich in Gegenwart von Schwefelsäure mit substituierten Benzaldehyden, die in o-Stellung Cl oder SO_3H enthalten, wie 2-Chlor-benzaldehyd, Benzaldehyd-sulfonsäure-(2), 6-Chlor-benzaldehyd-sulfonsäure-(3), zu Leukoverbindungen von blauen chromierbaren Farbstoffen der Triphenylmethanreihe (z. B. von Eriochromcyanin; *Schultz, Tab.* No. 553) (GEIGY & Co., D. R. P. 189938, 198909, 199943, 213502, 213503; *C.* **1907** II, 2009; **1908** II, 214, 363; **1909** II, 1514, 1515). Überführung der aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und substituierten Benzaldehyden erhältlichen Farbstoffe in Farblacke: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 203438; *C.* **1908** II, 1793. 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure kondensiert sich mit Disulfonsäuren des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) zu Leukoverbindungen von chromierbaren Säurefarbstoffen der Diphenylnaphthylmethan-Reihe (BAYER & Co., D. R. P. 216305; *C.* **1909** II, 2107). 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure kondensiert sich in Gegenwart von Schwefelsäure mit 2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd zu der Leukoverbindung eines blauvioletten, chromierbaren Farbstoffes der Triphenylmethanreihe (GEIGY & Co., D. R. P. 198729; *C.* **1908** II, 123). 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure läßt sich in alkal. Lösung mit diazotiertem o-Nitranilin (Höchst. Farbw., D. R. P. 48357; *Frdl.* **2**, 325), mit diazotiertem p-Nitranilin (NIETZKI, D. R. P. 46023; *Frdl.* **2**, 324), sowie mit diazotierter 6-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) (OEHLER, D. R. P. 158149; *C.* **1905** I, 574) zu beizenfärbenden Azofarbstoffen kombinieren. Zur Verwendung als Azofarbstoff-Komponente vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 392.

Hydrazinsalz $H_2N \cdot NH_2 + C_8H_8O_3$. Krystalle. F: 133—134° (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **78**, 162). — $AgC_8H_7O_3$. Körniges Pulver. Schwärzt sich langsam am Licht (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 342). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (HÜBNER, *M.* **15**, 725). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HÜ.).

Di-o-kresotid $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO-O}_{O-OC}> C_6H_3 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 2767.

„Tetra-o-homosalicylid", „Tetra-o-kresotid" $[C_8H_6O_2]_4$ (?). Zur Molekulargröße vgl. die Angaben bei „Tetrasalicylid", S. 62. — *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Toluol oder Xylol mit $POCl_3$ (R. ANSCHÜTZ, *A.* **273**, 88; Akt. Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 70158; *Frdl.* **3**, 825). — Krystallisiert aus $CHCl_3$ mit 2 Mol. $CHCl_3$ (R. AN.), in tetragonalen Pyramiden (MILCH, *B.* **25**, 3510). Wird bei 100° chloroformfrei und schmilzt dann bei 293—295° (R. AN.).

2-Methoxy-3-methyl-benzoesäure, Methyläther-o-kresotinsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man stellt durch Erhitzen der Dinatriumverbindung der 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 140—150° den Methylester der 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäure dar und verseift diesen durch Erhitzen mit Alkali (SCHALL, *B.* **12**, 823, 824; vgl. HÜBNER, *M.* **15**, 727). — Nadeln (aus Wasser). F: 85° (H.). — Bei der Destillation des Calciumsalzes entstehen 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester (nicht isoliert), o-Kresol, neben geringen Mengen eines gelben, keine $FeCl_3$-Farbreaktion zeigenden Öles (vielleicht Methyl-o-kresyl-äther) (H.). — $AgC_9H_9O_3$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (H.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (H.).

2-o-Kresoxy-3-methyl-benzoesäure, o-Tolyläther-o-kresotinsäure $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Di-o-tolyl-carbonat (Bd. VI, S. 356) mit wenig Na_2CO_3 und Verseifen des zunächst entstandenen o-Tolylesters der 2-o-Kresoxy-3-methyl-benzoesäure (FOSSE, ROBYN, *Bl.* [3] **31**, 267). — Krystalle (aus Petroläther). F: 115°. — Geht bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei 100° in 4.5-Dimethyl-xanthon (Syst. No. 2467) über.

Succinyl-di-o-kresotinsäure, Bernsteinsäure-bis-[6-methyl-2-carboxy-phenylester] $C_{20}H_{18}O_8 = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bernsteinsäuredichlorid auf 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure oder deren Salze in Gegenwart eines Lösungsmittels (BAYER & Co., D. R. P. 196634; *C.* **1908** I, 1347). — Krystallinisches Pulver. F: 163—164°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Phosphorsäure-mono-[6-methyl-2-carboxy-phenylester], Mono-[6-methyl-2-carboxy-phenyl]-phosphorsäure $C_8H_9O_6P = (HO)_2OP \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu der äther. Lösung des Phosphorsäure-[6-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorids (vgl. S. 223) die berechnete Menge Wasser und destilliert den Äther ab (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 349). — Krystalle. F: 148—149°.

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-methylester, o-Kresotinsäure-methylester $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Methylalkohol durch Einleiten von HCl (PINNER, *B.* **23**, 2938) oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (HÜBNER, *M.* **15**, 727; BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 730). Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoylchlorid und Methylalkohol (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 343). — Krystalle. F: 28—30° (B., TIFF.). Kp: 235° (P.; B., TIFF.); 232—233° (H.); Kp_{760}: 232°; Kp_{13}: 111° (R. ANSCH., SCH., W., ANSP.). D_4^{23}: 1,1444 (P.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 611. — Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter, sirupöser Phosphorsäure CO_2, Dimethyläther, o-Kresol, Methyl-o-kresyl-äther und etwas 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1270). Liefert bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid β-[2-Oxy-3-methyl-phenyl]-propylen (Bd. VI, S. 577) (B., TIFF.).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester, o-Kresotinsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der alkoh. Lösung von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure durch Einleiten von HCl (PINNER, *B.* **23**, 2938) oder durch 15-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (HÜBNER, *M.* **15**, 727). Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoylchlorid und Alkohol (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 343). — Flüssig. Kp_{760}: 242° (R. ANSCH., SCH., W., ANSP.); Kp: 242—243° (H.), 244° (MEYER, *M.* **22**, 434), 248° (P.). Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit Benzamidin auf 40—50° 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3842) (P., *B.* **23**, 2939, 3824; Die Imidoäther [Berlin 1892], S. 182).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-phenylester, o-Kresotinsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und Phenol in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P.

46756; *Frdl.* **2**, 137; *B.* **22** Ref., 309). — Nadeln. F: 48° (N., Chem. Fabr. v. H.). — Bei der Destillation gehen Phenol, o-Kresol, 4-Methyl-xanthon (Syst. No. 2467) und 4.5-Dimethyl-xanthon (Syst. No. 2467) über (SCHÖPFF, *B.* **25**, 3644).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-o-tolylester, o-Kresotinsäure-o-kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester. — Nadeln. F: 38° (N., Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137; *B.* **22** Ref., 309). — Bei der Destillation geht o-Kresol und 4.5-Dimethyl-xanthon über (SCHÖPFF, *B.* **25**, 3644).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-m-tolylester, o-Kresotinsäure-m-kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester. — Nadeln. F: 57° (N., Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137; *B.* **22** Ref., 309).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-p-tolylester, o-Kresotinsäure-p-kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester. — F: 29° (N., Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137; *B.* **22** Ref., 309).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacol-o-kresotinat $C_{15}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester. — F: 60° bis 61° (N., Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosol-o-kresotinat $C_{16}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester. F: 80—81° (N., Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830).

2-Oxy-3-methyl-benzoylchlorid, o-Kresotinsäure-chlorid $C_8H_7O_2Cl = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 in Petroläther (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222; R. ANSCH., SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 342) oder von $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 433) auf 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure. — F: 27—28° (R. ANSCH.). Sehr zersetzlich (R. ANSCH.; H. M.).

Metaphosphorigsäure-[6-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [6-Methyl-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit $C_8H_6O_3ClP = OP\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$[1]. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure und PCl_3 in siedendem Xylol (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 223; R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 345). — F: 36—37° (R. ANSCH.; R. ANSCH., SCHR., W., ANSP.); Kp_{14}: 143,6—144° (R. ANSCH., SCHR., W., ANSP.). — Beim Einleiten von trocknem Chlor in den geschmolzenen Ester oder bei gelindem Erwärmen desselben mit der äquimolekularen Menge PCl_5 wird Phosphorsäure-[6-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (s. u.) gebildet (R. ANSCH., SCHR., W., ANSP.).

Phosphorsäure-[6-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid, 6-Methyl-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid $C_8H_6O_3Cl_3P = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Metaphosphorigsäure-[6-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester (s. o.) oder beim gelinden Erwärmen desselben mit der äquimolekularen Menge PCl_5 (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 346). — Flüssig. Kp_{12}: 185,6—186,2°. Zersetzt sich an feuchter Luft.

Phosphorsäure-[6-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-tetrachlorid, [6-Methyl-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-tetrachlorid $C_8H_6O_2Cl_5P = Cl_4P\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$. Als solches ist nach L. ANSCHÜTZ (Privatmitteilung vom 25. IX. 1926) die entsprechend der bisherigen Formulierung in Bd. VI, S. 485 als Phosphorsäure-[2-methyl-6-trichlormethyl-phenylester]-dichlorid $C_8H_6O_2Cl_5P = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CCl_3$ angeführte Verbindung aufzufassen.

2-Oxy-3-methyl-benzamid, o-Kresotinsäure-amid $C_8H_9O_2N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoylchlorid in Äther und NH_3 (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, WEBER, ANSPACH, *A.* **346**, 343). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112° (H. MEYER, *M.* **22**, 434; R. ANSCH., SCH., W., ANSP.).

2-Oxy-3-methyl-benzonitril, o-Kresotinsäure-nitril, 6-Cyan-o-kresol[2]) $C_8H_7ON = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem durch Kochen von 2-Oxy-3-methyl-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 98) mit Essigsäureanhydrid erhaltenem rohen 2-Acetoxy-3-methyl-benzonitril beim Schütteln mit verd. Natronlauge (PASCHEN, *B.* **24**, 3669). — Tafeln (aus Alkohol). F: 88,5°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Geht beim Digerieren der alkoh. Lösung mit Hydroxylamin im geschlossenen Gefäß bei 60° in 2-Oxy-3-methyl-benzamidoxim über.

2-Oxy-3-methyl-benzamidoxim, o-Kresotinsäure-amidoxim $C_8H_{10}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzonitril und Hydroxylamin beim Digerieren im geschlossenen Gefäß bei 60° (PASCHEN,

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von L. ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 265.

[2]) Bezifferung des o-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

B. **24**, 3670). — Tafeln (aus Wasser). F: 126,5°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, heißem Wasser.

2-Benzoyloxy-3-methyl-benzamidoxim-benzoat, Benzoyl-o-kresotinsäure-[amidoximbenzoat] $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzamidoxim mit den berechneten Mengen Natronlauge und Benzoylchlorid (PASCHEN, *B.* **24**, 3670). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 164°. Unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Geht durch gelindes Kochen mit Kalilauge in 5-Phenyl-3-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C-O-N \\ N\text{------}C\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 4515) über.

5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Brom-2-oxy-m-toluylsäure, Brom-o-kresotinsäure $C_8H_7O_3Br = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt einer Lösung von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Eisessig Eisenpulver zu und tropft die berechnete Menge Brom ein (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 377). Man behandelt 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Chloroform mit der berechneten Menge Brom (FORTNER, *M.* **22**, 950; BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2102). — Nadeln (aus verd. Alkohol, Essigester oder Benzol + Essigester). F: 231° bis 232° (BOR., BOL.), 231—232° (Zers.) (TH., E.), 236° (F.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Benzol und Chloroform (TH., E.). — Liefert bei länger dauernder Einw. von Äthylnitrit auf die alkoh. Lösung 4-Brom-6-nitro-o-kresol (TH., E.). Beim Kochen mit Thionylchlorid wird 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoylchlorid gebildet (F.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat (F.). — Bariumsalz. Blätter. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (BOR., BOL.).

Acetat $C_{10}H_9O_4Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FORTNER, *M.* **22**, 951). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°.

Methylester $C_9H_9O_3Br = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die siedende methylalkoholische Lösung der 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 377). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3Br = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die siedende äthylalkoholische Lösung der 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 378). Beim Eintragen des 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoylchlorids in Alkohol (FORTNER, *M.* **22**, 952). Aus 2-Oxy-5-amino-3-methyl-benzoesäure-äthylester (Syst. No. 1911) durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Br nach dem SANDMEYERschen Verfahren (F., *M.* **22**, 941). — Nadeln. F: 75° (TH., E.; F.).

Chlorid $C_8H_6O_2ClBr = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus der 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure beim Kochen mit Thionylchlorid (FORTNER, *M.* **22**, 951). — An der Luft leicht verwitternde Tafeln (aus Benzol). F: 80—85°.

Amid $C_8H_8O_2NBr = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzoylchlorid und konz. Ammoniak in der Kälte (FORTNER, *M.* **22**, 952). — Blättchen (aus Alkohol). F: 75—78°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol und Eisessig. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ zuerst rot, dann violett gefärbt.

x.x-Dibrom-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, eso-Dibrom-2-oxy-m-toluylsäure, Dibrom-o-kresotinsäure $C_8H_6O_3Br_2 = HO\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* 5 Tle. 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in 30 Tln. Eisessig werden mit 10,5 Tln. Brom in Eisessig vereinigt und dann auf dem Wasserbade erwärmt (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 175; D. R. P. 90556; *C.* **1897 I**, 1006). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 232°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2 und Ligroin, leicht in Alkohol. — Wird durch Natrium und Amylalkohol in α-Methyl-pimelinsäure (Bd. II, S. 695) übergeführt.

5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Nitro-2-oxy-m-toluylsäure, Nitro-o-kresotinsäure $C_8H_7O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FORTNER, *M.* **22**, 941. — *B.* Durch Nitrieren von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 47), neben 6-Nitro-o-kresol (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 98). Durch Verseifung des Methylenätheresters der 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2742) mit verd. Natronlauge (BO., BE., *A.* **330**, 97). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 199° (E., PFYL; F.; BO., BE.). Färbt sich in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ dunkelkirschrot (E., PFYL).

[Formel: Benzolring mit CH_3, O_2N, —O—CH_2—O—CO— Ring]

Acetat $C_{10}H_9O_6N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen der 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure mit der 6-fachen Menge Essigsäureanhydrid (FORTNER, *M.* **22**, 944). — Schwach gelblich gefärbte Krystallmasse (aus verd. Alkohol). F: 142°. Löslich in Alkohol, weniger in Eisessig und Wasser.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung der 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure mit HCl in Gegenwart von H_2SO_4 (FORTNER, *M.* **22**, 940). Durch Nitrieren von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester in Eisessiglösung bei etwa 50° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 48). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 63—64° (E., PFYL).

Chlorid $C_8H_6O_4NCl = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure und Thionylchlorid (FORTNER, *M.* **22**, 946). — Krystalle (aus Benzol). F: 86° bis 88°. Verwittert rasch an der Luft.

Amid $C_8H_8O_4N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoylchlorid und konz. Ammoniak in der Kälte (FORTNER, *M.* **22**, 946). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 231°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt.

11. ***4-Oxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure, 4-Oxy-m-toluylsäure***[1] $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. (Vgl. auch No. 14, S. 232.) *B.* Entsteht neben geringen Mengen von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure bei mehrtägigem Erhitzen von o-Kresol mit CCl_4 und Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 100° (SCHALL, *B.* **12**, 819). Beim Schmelzen von 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 777), von 4-Brom-3-methyl-benzoesäure (JACOBSEN, *B.* **14**, 2351), von 3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(4) (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1894), oder von 3-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4) (JA., *B.* **11**, 897; REMSEN, ILES, *Am.* **1**, 48) mit Ätzkali. Man diazotiert 4-Amino-3-methyl-benzoesäure in Salpetersäure mit salpetriger Säure (aus $HNO_3 + As_2O_3$) und kocht die erhaltene Diazoniumverbindung mit Wasser (REMSEN, KUHARA, *Am.* **3**, 428). — Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Wasser (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° (T., SCHO.). Die krystallwasserfreie Säure schmilzt bei 172—173° (T., SCHO.; SCHALL; M., P.), 173° (korr.) (JA., *B.* **11**, 898), 174—175° (korr.) (RE., IL., *Am.* **1**, 49, 117). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (T., SCHO.; RE., IL., *Am.* **1**, 49), heißem Chloroform, kaum in kaltem Chloroform (T., SCHO.; JA., *B.* **11**, 897; RE., IL., *Am.* **1**, 49) und CS_2 (RE., IL., *Am.* **1**, 49). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (T., SCHO.; JA., *B.* **11**, 897; RE., IL., *Am.* **1**, 49). — Über Versuche zur Zerlegung in optisch aktive Komponenten vgl. RÜGHEIMER, *B.* **29**, 1968. Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht 4,6-Dinitro-o-kresol (PFISTER, Privatmitteilung; vgl. *Am. Soc.* **43** [1921], 375). Zerfällt bei der Destillation mit Kalk, sowie beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180—185° in CO_2 und o-Kresol (RE., IL., *Am.* **1**, 114, 115). — $Cu(C_8H_7O_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Dunkelgrüne Prismen (aus Wasser) (RE., IL., *Am.* **1**, 50). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 3 H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (RE., IL., *Am.* **1**, 49). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 3 H_2O$ (RE., IL., *Am.* **1**, 49). — $Mn(C_8H_7O_3)_2 + 2 H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (RE., IL., *Am.* **1**, 50).

4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 98) mit $KMnO_4$ (GATTERMANN, FRENZEL, *B.* **31**, 1151; GATT., *A.* **357**, 355). Durch Verseifung des 4-Methoxy-3-methyl-benzamids mit konz. alkoh. Kali (GATT., HESS, *A.* **244**, 65). Durch Verseifung des 4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure-methylesters mit überschüssigem Alkali (SCHALL, *B.* **12**, 825). — Nadeln (aus Wasser). F: 192—193° (SCH.), 193° (GATT., HESS). Schwer löslich in Wasser (SCH.). Zeigt im Gemisch mit α-Anisal-propionsäure liquokrystalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1968).

4-Äthoxy-3-methyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Amid entsteht bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Carbamidsäurechlorid, Äthyl-o-tolyl-äther und CS_2 (GATTERMANN, HESS, *A.* **244**, 66). 4-Äthoxy-3-methyl-benzoesäure entsteht bei der Oxydation von 4-Äthoxy-3-methyl-benzaldehyd mit $KMnO_4$ (GATTERMANN, *A.* **357**, 355). Beim Kochen von diazotierter 4-Amino-3-methyl-benzoesäure mit absol. Alkohol (BROUN, *Am.* **4**, 375; vgl. REMSEN, KUHARA, *Am.* **3**, 432). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198° (G.), 198° (R., K.). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen; wenig löslich in heißem Wasser (R., K.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B.).

4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Dinatriumverbindung der 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 140—150° (SCHALL, *B.* **12**, 824). — Blättchen. F: 67°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

4-Oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure durch Veresterung (AUWERS, *B.* **39**, 3174). — Schwach

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

rosa gefärbte Nädelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 98—99°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther. Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: Au., *B.* **39**, 3178.

4-Methoxy-3-methyl-benzamid $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Carbamidsäurechlorid, Methyl-o-tolyl-äther und CS_2 (GATTERMANN, HESS, *A.* **244**, 64). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 144°.

4-Äthoxy-3-methyl-benzamid $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthyl-o-tolyl-äther und Carbamidsäurechlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, HESS, *A.* **244**, 66). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 167°.

4-Oxy-3-methyl-benzonitril, 4-Cyan-o-kresol[1]) $C_8H_7ON = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen des zugehörigen Acetats (s. u.) mit verd. Natron (PASCHEN, *B.* **24**, 3673). — Nädelchen (aus Wasser). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Acetat $C_{10}H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-3-methyl-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (PASCHEN, *B.* **24**, 3673). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin.

4-Oxy-3-methyl-benzamidoxim $C_8H_{10}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-benzonitril und Hydroxylamin (PASCHEN, *B.* **24**, 3673). — Schüppchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 152°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol. — Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler in 5-Methyl-3-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}N\cdot O\\N\end{smallmatrix}\!\!>\!\!C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4511) über. — $C_8H_{10}O_2N_2+HCl$. Nadeln.

4-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure, 3¹-Chlor-4-oxy-m-toluylsäure $C_8H_7O_3Cl = HO\cdot C_6H_3(CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure, Formaldehyd-dimethylacetal und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 204°.

Methyläthersäure $C_9H_9O_3Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anissäure und dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol, Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — F: 173°.

Methylester $C_9H_9O_3Cl = HO\cdot C_6H_3(CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzoesäure-methylester und dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol, Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 796). — F: 139°.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3Cl = HO\cdot C_6H_3(CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 119,5°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, ziemlich schwer in Benzol, wenig in Ligroin (AUWERS, *B.* **39**, 3174). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: Au., *B.* **39**, 3178.

Äthylester der Methyläthersäure $C_{11}H_{13}O_3Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anissäureäthylester und dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol, Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — F: 78°.

5-Brom-4-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Brom-4-oxy-m-toluylsäure $C_8H_7O_3Br = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Eisessig mit Brom in Eisessig (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 789). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 227°. — Beim Erhitzen mit Kalk auf 300° entsteht 6-Brom-o-kresol (OH = 1).

4-Oxy-3-brommethyl-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_3Br = HO\cdot C_6H_3(CH_2Br)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure-äthylester beim Einleiten von HBr in die warme, essigsaure Lösung (AUWERS, *B.* **39**, 3174). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 142—143°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Ligroin (Au., *B.* **39**, 3174). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: Au., *B.* **39**. 3178.

Eine von MAHON (*Am.* **4**, 186) als **5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzoesäure** $C_8H_7O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$ aufgefaßte Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von PFISTER (Privatmitteilung; vgl. *Am. Soc.* **43**, 375) als 4.6-Dinitro-o-kresol (OH = 1) erkannt worden.

[1]) Bezifferung des o-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

12. ***5-Oxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Oxy-m-toluylsäure***[1]) $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht langsam bei Einw. von Natriumamalgam und Wasser auf 2.4.6-Tribrom-5-oxy-3-methyl-benzoesäure (s. u.) (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 1742). Beim Schmelzen von 3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1585a) mit Ätzkali (JACOBSEN, *B.* **14**, 2357; MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1895). Aus 5-Amino-3-methyl-benzoesäure mit salpetriger Säure (MÜLLER, *B.* **42**, 434). Bei 2—3-stdg. Erhitzen von Cochenillesäure (Syst. No. 1183) mit Wasser auf 200—210° (L., V., *B.* **30**, 1743). Aus dem Ester $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Bd. III, S. 888) durch Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser (CLAISEN, *B.* **22**, 3271; vgl. ME., P.). — Nadeln (aus Wasser). F: 208° (J.; ME., P.), 210° (L., V.; MÜ.). Sublimiert unzersetzt; ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser (J.). Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (L., V.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol trans-5-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure (S. 11) (ME., P.). Beim Eintragen in heiße Salpetersäure (D: 1,38) entsteht Nitrococcussäure (s. u.) (v. KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **18**, 253). Wird von konz. Salzsäure bei 230° nicht angegriffen (J.). Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Kresol (J.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht als Hauptprodukt 3.7-Dimethyl-anthrarufin (Bd. VIII, S. 478) neben 4.8-Dimethyl-anthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 477) nnd Dimethylbenzdioxyanthrachinon (Bd. VIII, S. 477) (v. K., N., *B.* **18**, 255, 2139; *A.* **240**, 276). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (J.). — $Sr(C_8H_7O_3)_2$. Prismen (J.).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 92—93° (JACOBSEN, *B.* **14**, 2359). Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig (J.).

2.4.6-Tribrom-5-oxy-3-methyl-benzoesäure, 2.4.6-Tribrom-5-oxy-m-toluylsäure $C_8H_5O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cochenillesäure (Syst. No. 1183) durch Einw. von Bromwasser (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 690, 1732). — F: 220°. — Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser wird langsam 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure gebildet. — $Ca(C_8H_4O_3Br_3)_2 + 5H_2O$ (bei 110° getrocknet).

2.4.6-Trinitro-5-oxy-3-methyl-benzoesäure, 2.4.6-Trinitro-5-oxy-m-toluylsäure (Nitrococcussäure) $C_8H_5O_9N_3 = HO\cdot C_6(NO_2)_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,38) (v. KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **18**, 253). Beim Kochen von Carminsäure (Cochenillecarmin des Handels; Syst. No. 4866) mit starker Salpetersäure (DE LA RUE, *A.* **64**, 23). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser) (DE LA R.). Beginnt zwischen 170° und 180° unter Zersetzung zu schmelzen (LIEBERMANN, VAN DORP, *A.* **163**, 101); schmilzt unter Zersetzung in der Nähe von 180° (v. K., N.). Verpufft bei höherer Temperatur (L., v. D.). Löslich in Wasser, Alkohol, sehr leicht löslich in Äther (DE LA R.; v. K., N.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° im Druckrohr oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in CO_2 und 2.4.6-Trinitro-m-kresol (Bd. VI, S. 387) (L., v. D.). Zerfällt auch beim Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd in CO_2 und das Silbersalz des 2.4.6-Trinitro-m-kresols (v. K., N.). — $(NH_4)_2C_8H_3O_9N_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (DE LA R.). — $K_2C_8H_3O_9N_3$ (bei 100°). Gelbe Krystalle (DE LA R.). — $Ag_2C_8H_3O_9N_3$. Gelbe Nadeln (DE LA R.). — $BaC_8H_3O_9N_3 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (DE LA R.).

13. ***6-Oxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure, 6-Oxy-m-toluylsäure***[1]), ***5-Methyl-salicylsäure***[2]), ***p-Homosalicylsäure, p-Kresotinsäure, a-Kresotinsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. (Vgl. auch No. 14, S. 232.) *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von p-Kresol mit CCl_4 und konz. Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 100° (SCHALL, *B.* **12**, 818, 821). Bei der Einw. von CO_2 auf p-Kresolnatrium bei 180° (IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 454; vgl. KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 203; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Ж.* **1**, 220; *Z.* **1869**, 622). Beim Schmelzen von 2.4-Dimethyl-phenol mit Kali, neben 4-Oxy-isophthalsäure (JACOBSEN, *B.* **11**, 375). Beim Schmelzen von 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 100) (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 778), von 6-Brom-m-toluylsäure (JA., *B.* **14**, 2352), von m-Xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1522) (E., LAT., *Ж.* **1**, 224; *Z.* **1869**, 712), von 6-Chlor-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1522) (vgl. JACOBSEN, *B.* **18**, 1760) (VOGT, *B.* **2**, 284; *Z.* **1869**, 577; *Bl.* [2] **12**, 222), von 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1552) (JA., *A.* **195**, 283), oder von 3-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(6) (JA., *B.* **14**, 2356) mit Kali. Aus 6-Amino-3-methyl-benzoesäure durch Diazotieren und nachfolgendes Erhitzen mit Wasser (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3556; vgl. PANAOTOVIĆ, *J. pr.* [2] **33**, 64). — *Darst.* Man leitet CO_2 über das beim Verschmelzen

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.
[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

von p-toluolsulfonsaurem Alkali mit Ätzalkali resultierende Gemenge von p-Kresolalkali mit Alkalisulfit (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 138563; *C.* **1903** I, 372). — Nadeln (aus Wasser oder Petroläther). F: 148° (V.; IH.), 149—150° (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1894), 151° (korr.) (JA., *B.* **11**, 375; PA.), 153° (K., LAU.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (V.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther (K., LAU.), Chloroform (T., SCHO.). Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdampf (JA., *B.* **11**, 375). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 880,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **50**, 389). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,41 \times 10^{-5}$ (ST., LANG.). Farbveränderung von Methylorange, Dimethylaminoazobenzol und Tropäolin 00 als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 104. 6-Oxy-3-methylbenzoesäure gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (K., LAU.). — Wird durch Kaliumpersulfat in alkal. Lösung zu einem Produkt oxydiert, das beim Kochen mit Säuren 5.6-Dioxy-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1106) liefert (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81298; *Frdl.* **4**, 121). Gibt mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig auf dem Wasserbade 5-Brom-6-oxy-3-methylbenzoesäure (AUWERS, *B.* **49** [1916], 826 Anm. 1; vgl. EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 185; D.R.P. 90556; *C.* **1897** I, 1006). Durch Nitrieren von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,40) in Eisessig unter Kühlung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 51), oder beim Eintragen von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Salpetersäure (D: 1,5) (v. KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **18**, 254) wird x-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzoesäure gebildet. 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180—185° (JA., *B.* **11**, 376; PA.) oder mit Barythydrat (K., LAU.) in CO_2 und p-Kresol. Auch beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Kohlensäurestrome auf 250° entsteht p-Kresol (IH.). Beim Erwärmen mit PCl_3 in Xylol wird Metaphosphorigsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester (S. 230) gebildet (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 356). Liefert mit PCl_5 Phosphorsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (S. 230) (R. ANSCH., SCHR., *A.* **346**, 354). Liefert mit $POCl_3$ „Tetra-p-homosalicylid" (s. u.) (R. ANSCH., *A.* **273**, 91; vgl. SCHIFF, *A.* **245**, 45). Beim Sättigen eines Gemisches aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure und Glycerin mit Chlorwasserstoff bei Wasserbadhitze wird 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[$\beta.\beta'$-dichlor-isopropyl]-ester gebildet (FRITSCH, *B.* **24**, 776; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 981). Läßt sich mit diazotierten Nitranilinen zu beizenfärbenden Azofarbstoffen kondensieren (NIETZKI, D. R. P. 46203; *Frdl.* **2**, 324; Höchster Farbw., D. R. P. 48357; *Frdl.* **2**, 325). — Hydrazinsalz $H_2N\cdot NH_2 + C_8H_8O_3$. Schwach gelbliche Krystalle. F: 130° (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **78**, 163). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (JA., *B.* **11**, 375). — $OBiC_8H_7O_3$ (B. FISCHER, GRÜTZNER, *Ar.* **232**, 461).

Di-p-kresotid $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3<{CO-O \atop O-OC}>C_6H_3\cdot CH_3$ s. Syst. No. 2767.

„Tetra-p-homosalicylid", „Tetra-p-kresotid" $(C_8H_6O_2)_4$ (?). Zur Molekulargröße vgl. die Angaben bei Tetrasalicylid, S. 62. — *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure, gelöst in Toluol oder Xylol, und $POCl_3$ (R. ANSCHÜTZ, *A.* **273**, 91; vgl. SCHIFF, *A.* **245**, 43). — Tafeln (aus $CHCl_3$ oder Phenol). F: 295—297° (R. A.).

6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure, Methyläther-p-kresotinsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des 6-Methoxy-3-methyl-benzonitrils (S. 231) (LIMPACH, *B.* **22**, 351) oder des 6-Methoxy-3-methyl-benzamids (S. 230) (GATTERMANN, *A.* **244**, 66) durch mehrstündiges Kochen mit Kali. Man digeriert das Dinatriumsalz der 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 140—150° und behandelt das entstandene Produkt mit überschüssigem Alkali (SCHALL, *B.* **12**, 823, 825). — Nadeln (aus Wasser). F: 67° (SCH.), 69° (G.), 70° (L.). — $AgC_9H_9O_3$ (bei 70°). Ziemlich leicht löslich in Wasser (L.).

6-p-Kresoxy-3-methyl-benzoesäure, p-Tolyläther-p-kresotinsäure $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Di-p-tolyl-carbonat (Bd. VI, S. 398) mit wenig Na_2CO_3 und Verseifen des zunächst entstandenen p-Tolylesters der 6-p-Kresoxy-3-methyl-benzoesäure (FOSSE, ROBYN, *C. r.* **136**, 1569; *Bl.* [3] **31**, 266). — Krystalle (aus Petroläther). F: 113—114°. — Geht durch Erhitzen mit etwas konz. Schwefelsäure in 2.7-Dimethyl-xanthon (Syst. No. 2467) über.

6-Acetoxy-3-methyl-benzoesäure, Acetyl-p-kresotinsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure und Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 245). — Nadeln (aus Eisessig). F: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Succinyl-di-p-kresotinsäure, Bernsteinsäure-bis-[4-methyl-2-carboxy-phenylester] $C_{20}H_{18}O_8 = HO_2C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bernsteinsäuredichlorid auf 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure oder deren Salze in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels (BAYER & Co., D. R. P. 196634; *C.* **1908** I, 1347). — Krystalle. F: 193—195°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Phosphorsäure-mono-[4-methyl-2-carboxy-phenylester], Mono-[4-methyl-2-carboxy-phenyl]-phosphorsäure $C_8H_9O_6P = (HO)_2OP\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Phosphorsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (S. 230) vorsichtig mit Wasser (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 355, 372). — Krystalle. F: 139,5—140,4°.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-methylester, p-Kresotinsäure-methylester $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 455). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (PINNER, *B.* **23**, 2939; Die Imidoäther [Berlin 1892], S. 182). — Flüssig. Riecht wie Gaultheriaöl (I.). Kp: 242°; D_{23}^{23}: 1,1438 (P.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 610. — Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser Phosphorsäure CO_2, Dimethyläther, p-Kresol und Methyl-p-tolyl-äther (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1270). Gibt beim vorsichtigen Erwärmen mit Benzamidin 2.4-Diphenyl-6-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3842) (PINNER, *B.* **23**, 2939, 3824; Die Imidoäther [Berlin 1892], S. 182).

6-Methoxymethoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Monochlordimethyläther (Bd. I, S. 580) auf die Natriumverbindung des 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-methylesters in Toluol unter Kühlung (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp_{17}: 163°. D^{21}: 1,1403.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester, p-Kresotinsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 455; PINNER, *B.* **23**, 2939; Die Imidoäther [Berlin 1892], S. 182). — Flüssig. Kp: 251° (P.). Gibt beim vorsichtigen Erwärmen mit Benzamidin 2.4-Diphenyl-6-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3842) (PINNER, *B.* **23**, 2939, 3824; Die Imidoäther [Berlin 1892], S. 182).

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester, p-Kresotinsäure-[β.γ-dichlor-propyl]-ester $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ oder **6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester, p-Kresotinsäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester** $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Man sättigt ein Gemisch aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure und Glycerin mit HCl bei 100° (FRITSCH, *B.* **24**, 776; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 981). — Nadeln (aus Alkohol). F: 45.5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-phenylester, p-Kresotinsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure und Phenol in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137; *B.* **22** Ref., 309). Durch 6-stdg. Erhitzen von 4 Tln. Di-p-kresotid (Syst. No. 2767) mit 3 Tln. Phenol im geschlossenen Rohr auf 210° (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3646). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—93° (N., Chem. Fabr. v. H.; E., M.).

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-o-tolylester, p-Kresotinsäure-o-kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester. — F: 34° (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137; *B.* **22** Ref., 309).

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-m-tolylester, p-Kresotinsäure-m-kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester. — Nadeln. F: 63° (N., Ch. F. v. H.).

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-p-tolylester, p-Kresotinsäure-p-kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester. — Säulen. F: 74—75° (N., Ch. F. v. H.).

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-β-naphthylester, p-Kresotinsäure-β-naphthylester $C_{18}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-phenylester und β-Naphthol in der Hitze (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 552; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612). — Blättchen. F: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacol-p-kresotinat $C_{15}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-phenylester. — F: 97—98° (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830).

Resorcin-di-p-kresotinat $C_{22}H_{18}O_6 = [HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Aus Resorcin und überschüssigem 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-phenylester (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 553; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°.

Hydrochinon-di-p-kresotinat $C_{22}H_{18}O_6 = [HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Aus Hydrochinon und überschüssigem 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-phenylester (G. COHN, *J. pr.* [2] **61**, 553; D. R. P. 111656; *C.* **1900** II, 612). — Nadeln. F: 197—198°.

6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosol-p-kresotinat $C_{16}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-phenylester. — F: 79—81° (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 831).

Glycerin-tri-p-kresotinat, Tri-p-kresotin $C_{27}H_{26}O_9 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot CH[CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[β.β'-dichlor-isopropyl]-ester und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. 6-oxy-3-methyl-benzoesaurem Natrium bei 180—200° (FRITSCH, *B.* **24**, 779, 781; D. R. P. 58396; *Frdl.* **3**, 982). — Krystallinische Masse. F: 118°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und CS_2.

6-Acetoxy-3-methyl-benzoylchlorid, Acetyl-p-kresotinsäure-chlorid $C_{10}H_9O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus 6-Acetoxy-3-methyl-benzoesäure in Petroläther beim Erwärmen mit PCl_5 (R. ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 246). — Krystalle (aus Äther). F: 47°. Kp_{12}: 147° (Zers.). — Liefert mit Natriummalonester 2.4-Dioxo-6-methyl-chroman-carbonsäure-(3)-äthylester (O = 1) (Syst. No. 2620), mit Natriumcyanessigester 2.4-Dioxo-6-methyl-3-cyan-chroman, mit Natriumacetessigester 2.4-Dioxo-6-methyl-3-acetyl-chroman, in allen Fällen unter Abspaltung von Essigester.

Metaphosphorigsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [4-Methyl-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit $C_8H_6O_3ClP = OP\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$[1]. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Xylol mit PCl_3 am Rückflußkühler (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 356). — F: ca. 61°. Kp_{12}: 145,6—146,4°. — Ist sehr zersetzlich. — Bei gelindem Erwärmen mit PCl_5 oder beim Behandeln mit Chlor wird Phosphorsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (s. u.) gebildet.

Metaphosphorsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [4-Methyl-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphat $C_8H_6O_4ClP = O_2P\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen des Phosphorsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorids (s. u.) mit wasserfreier Oxalsäure (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 355). — Tafeln (aus Äther). F: 88°. Kp_{14}: 185—186°.

Phosphorsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid, [4-Methyl-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid $C_8H_6O_3Cl_3P = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure und $1^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_5 (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 354). Aus Metaphosphorigsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester (s. o.) beim gelinden Erwärmen mit PCl_5 oder beim Behandeln mit Chlor (R. A., SCH.). — Kp_{12}: 185°. — Bei vorsichtiger Behandlung mit Wasser wird Phosphorsäure-mono-[4-methyl-2-carboxy-phenylester] (S. 229), beim Kochen mit Wasser 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure gebildet. Bei vorsichtigem Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure entsteht Metaphosphorsäure-[4-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester (s. o.).

6-Oxy-3-methyl-benzamid, p-Kresotinsäure-amid $C_8H_9O_2N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen des 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylesters mit konz. wäßr. Ammoniak auf 100° im Druckrohr (GOLDBECK, *B.* **24**, 3659). Aus dem beim Behandeln von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit $POCl_3$ entstehenden, in Alkohol unlöslichen „Tetra-p-kresotid" (S. 228) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° im geschlossenen Rohr (SCHIFF, BARGIONI, *A.* **245**, 44). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (SCH., B.), 177—178° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Benzol, Chloroform, schwer in Wasser (G.). Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung tief dunkelviolette Färbung (G.).

6-Methoxy-3-methyl-benzamid, Methyläther-p-kresotinsäure-amid $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-äther und Carbamidsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* **244**, 66). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 163°. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht 6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° im Druckrohr wird 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure gebildet.

6-Äthoxy-3-methyl-benzamid, Äthyläther-p-kresotinsäure-amid $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Äthyl-p-tolyl-äther und Carbamidsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *A.* **244**, 67). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°. — Beim Verseifen mit Salzsäure entsteht 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure.

6-Oxy-3-methyl-benzonitril, p-Kresotinsäure-nitril, 2-Cyan-p-kresol[2]) $C_8H_7ON = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Acetoxy-3-methyl-benzonitril mit Natronlauge, oder bei der Destillation von 6-Oxy-3-methyl-thiobenzamid (GOLDBECK, *B.* **24**, 3659, 3661). — Allmählich erstarrendes Öl. F: 100—101°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von L. ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 265.

[2]) Bezifferung des p-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

6-Methoxy-3-methyl-benzonitril, Methyläther-p-kresotinsäure-nitril $C_9H_9ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-4-methoxy-1-methyl-benzol durch Austausch der Aminogruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (LIMPACH, *B.* **22**, 351). — Gelbes Öl. Kp: 270°.

6-Acetoxy-3-methyl-benzonitril, Acetyl-p-kresotinsäure-nitril $C_{10}H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-3-methyl-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 100) mit Essigsäureanhydrid (GOLDBECK, *B.* **24**, 3659). — Krystalle (aus Äther). F: 56° bis 57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und heißem Ligroin, schwer in Wasser.

6-Oxy-3-methyl-benzamidoxim, p-Kresotinsäure-amidoxim $C_8H_{10}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung von 6-Oxy-3-methyl-thiobenzamid mit Hydroxylamin (GOLDBECK, *B.* **24**, 3662). — Nadeln (aus Wasser), Blätter (aus Benzol). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Geht beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid in 3-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-[β-propionsäure]-(5) $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot O}{N}{>}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 4601) über. — Hydrochlorid. F: 215° (Zers.).

6-Oxy-3-methyl-benzamidoximacetat, p-Kresotinsäure-amidoximacetat $C_{10}H_{12}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzamidoxim mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid in der Kälte (GOLDBECK, *B.* **24**, 3665). — Blättchen (aus Benzol). F: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr wird 5-Methyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4511) gebildet.

6-Oxy-3-methyl-benzamidoximbenzoat, p-Kresotinsäure-amidoximbenzoat $C_{15}H_{14}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Verreiben von 6-Oxy-3-methyl-benzamidoxim mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (GOLDBECK, *B.* **24**, 3662). — Blättchen (aus Aceton). F: 181—182°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in $CHCl_3$ und Aceton. — Beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 100° entsteht 5-Phenyl-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-1.2.4-oxdiazol (Syst. No. 4515).

6-Benzoyloxy-3-methyl-benzamidoximbenzoat, Benzoyl-p-kresotinsäure-amidoximbenzoat $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(NH_2):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man löst 6-Oxy-3-methyl-benzamidoxim in der berechneten Menge Kalilauge und fügt unter stetem Umschütteln 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid hinzu (GOLDBECK, *B.* **24**, 3664). — Krystallkörner (aus Benzol). F: 143°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser.

6-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure, 3^1-Chlor-6-oxy-m-toluylsäure, 5-[Chlormethyl]-salicylsäure, exo-Chlor-p-kresotinsäure $C_8H_7O_3Cl = HO\cdot C_6H_3(CH_2Cl)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 894. — *B.* Aus Salicylsäure und dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol, Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Schuppen (aus Benzol). F: 163° (B. & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Mit kochendem Wasser entsteht 6-Oxy-3-oxymethyl-benzoesäure (Syst. No. 1106), mit Methylalkohol 6-Oxy-3-methoxymethyl-benzoesäure, analog reagieren Äthylalkohol usw. (B. & Co., D. R. P. 113512; *C.* **1900** II, 796). Reagiert auch mit aromatischen Oxykörpern unter Austritt von Chlorwasserstoff; mit β-Naphthol entsteht z. B. 6-Oxy-3-β-naphthoxymethyl-benzoesäure (B. & Co., D. R. P. 117890; *C.* **1901** I, 548).

Methylester $C_9H_9O_3Cl = HO\cdot C_6H_3(CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester und dem Produkt der Einw. von Salzsäure auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol, Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 796). Aus 6-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure mit Methylalkohol und Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung des 6-Oxy-3-methoxymethyl-benzoesäure-methylesters (Syst. No. 1106) bei gewöhnlicher Temperatur (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 130). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 65—66° (AU., H.), 68° (B. & Co.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Eisessig, Ligroin (AU., H.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_3Cl = HO\cdot C_6H_3(CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäureäthylester und dem Produkt der Einw. von Salzsäure auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol, Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 796). — F: 96°.

5-Brom-6-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Brom-6-oxy-m-toluylsäure, eso-Brom-p-kresotinsäure $C_8H_7O_3Br = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (AUWERS, *B.* **49** [1916], 826 Anm. 1; vgl. EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 185; D. R. P. 90556; *C.* **1897** I, 1006). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204—205° (EIN., EH.). — Gibt bei der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol γ-Methyl-pimelinsäure (Bd. II, S. 696) (EIN., EH.).

6-Oxy-3-brommethyl-benzoesäure, 3¹-Brom-6-oxy-m-toluylsäure, 5-[Brommethyl]-salicylsäure, exo-Brom-p-kresotinsäure $C_8H_7O_3Br = HO \cdot C_6H_3(CH_2Br) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 894. — *B.* Beim Einleiten von Bromwasserstoff in ein Gemisch aus Salicylsäure, Formaldehyd und Bromwasserstoffsäure (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Blättchen. F: 187°.

x.x-Dibrom-6-oxy-3-methyl-benzoesäure, eso-Dibrom-6-oxy-m-toluylsäure, Dibrom-p-kresotinsäure $C_8H_6O_3Br_2 = HO \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CO_2H$. Die von EINHORN, EHRET (*A.* **295**, 185; D. R. P. 90556; *C.* **1897** I, 1006) als solche beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von AUWERS (*B.* **49**, 826 Anm. 1) als 5-Brom-6-oxy-3-methyl-benzoesäure (s. o.) erkannt worden.

6-Oxy-3-jodmethyl-benzoesäure, 3¹-Jod-6-oxy-m-toluylsäure, 5-Jodmethyl-salicylsäure, exo-Jod-p-kresotinsäure $C_8H_7O_3I = HO \cdot C_6H_3(CH_2I) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 894. — *B.* Analog der 6-Oxy-3-brommethyl-benzoesäure (s. o.). — Schwach gelbe Täfelchen. F: 184° (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795).

Methylester $C_9H_9O_3I = HO \cdot C_6H_3(CH_2I) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 75° (B. & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795).

x-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzoesäure, x-Nitro-6-oxy-m-toluylsäure, Nitro-p-kresotinsäure $C_8H_7O_5N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure in Salpetersäure (D: 1,5) (v. KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **18**, 254). Durch Nitrieren von 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,40) in Eisessiglösung unter Kühlung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 51). — Nadeln. F: 172° (Zers.) (v. K., N.), 175° (E., PF.). Gibt mit $FeCl_3$ dunkelkirschrote Farbreaktion (E., PF.).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus x-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzoesäure mit Alkohol und HCl (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 51). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 104—105°.

6-Oxy-3-methyl-thiobenzamid $C_8H_9ONS = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(SH){:}NH$. *B.* Beim Schmelzen von 6-Oxy-3-methyl-benzamid und P_2S_5 bei möglichst niederer Temperatur (GOLDBECK, *B.* **24**, 3660). — F: 126—127°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Bei der Destillation unter vermindertem Druck wird 6-Oxy-3-methyl-benzonitril gebildet.

14. Derivate der ***4-Oxy-3-methyl-benzoesäure*** (No. 11) und der ***6-Oxy-3-methyl-benzoesäure*** (No. 13), die sich einzeln diesen Säuren nicht zuordnen lassen.

6 oder 4-Nitro-4 oder 6-methoxy-3-methyl-benzoesäure, 6 oder 4-Nitro-4 oder 6-methoxy-m-toluylsäure $C_9H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben der isomeren Säure (s. u.) und neben 6-Nitro-4-methoxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3) bei der Oxydation des Methyläthers des 5-Nitro-asymm.-m-xylenols (Bd. VI, S. 491) mit $KMnO_4$ (MALTESE, *G.* **37** II, 284, 287). — Gelbliche, am Lichte sich rötende Masse. F: 174°.

4 oder 6-Nitro-6 oder 4-methoxy-3-methyl-benzoesäure, 4 oder 6-Nitro-6 oder 4-methoxy-m-toluylsäure $C_9H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Weiße Masse. F: 170° (Zers.) (M., *G.* **37** II, 284, 287).

15. ***3¹-Oxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Oxymethyl-benzoesäure, 3¹-Oxy-m-toluylsäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht aus 3-Amino-benzylalkohol durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren; man verseift das Nitril durch Behandlung mit Ätzkalilösung (LANGGUTH, *B.* **38**, 2063). — Krystallpulver. F: 111°. Kp_{11}: 190°.

Dibenzyläther-dicarbonsäure-(3.3') $C_{16}H_{14}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5 g 3-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 479) mit 25 ccm 33%iger Kalilauge (REINGLASS, *B.* **24**, 2421). — F: 180°. Schwer löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol.

3-Oxymethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylalkohol $C_8H_7ON = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. bei der 3-Oxymethyl-benzoesäure. — Öl. Kp_{16}: 165° (LANGGUTH, *B.* **38**, 2063).

Dibenzylsulfid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{16}H_{14}O_4S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von 4 g 3-Cyan-benzylrhodanid (S. 233) mit 400 ccm

rauchender Salzsäure (EHRLICH, *B.* **34**, 3371). Durch Erhitzen von Bis-[3-cyan-benzyl]-sulfid (s. u.) mit Salzsäure auf 100° im Druckrohr (E., *B.* **34**, 3373). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 197°. Leicht löslich in Alkoholen, Aceton, schwer in Äther, Toluol, Essigester, siedendem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin, CS_2, Chloroform und kaltem Wasser. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4S$. Käsiger Niederschlag. Färbt sich am Licht schnell violett.

Dibenzyldisulfid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{16}H_{14}O_4S_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 2 g 3-Cyan-benzylrhodanid mit 12 ccm rauchender Salzsäure auf 170° im Druckrohr (EHRLICH, *B.* **34**, 3371). Durch Kochen von Bis-[3-cyan-benzyl]-disulfid (s. u.) mit rauchender Salzsäure (E., *B.* **34**, 3372). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 200—202°. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4S_2$. Flockiger Niederschlag.

3-Mercaptomethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylmercaptan $C_8H_7NS = HS\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Neben Bis-[3-cyan-benzyl]-sulfid durch ½-stdg. Einw. von 12 ccm 2,5-n-Kaliumsulfhydratlösung auf eine alkoh. Lösung von 5 g 3-Cyan-benzylchlorid (EHRLICH, *B.* **34**, 3373). — Gelbe Krystallkugeln. F: 24—25°. Zersetzt sich bei ca. 180° unter Aufschäumen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther. — Wird durch Luftsauerstoff langsam, von Jodtinktur sofort zu Bis-[3-cyan-benzyl]-disulfid oxydiert.

3-Rhodanmethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylrhodanid $C_9H_6N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch 1½—2-stdg. Kochen von 15,5 g 3-Cyan-benzylchlorid mit einer Lösung von 10 g Rhodankalium in 200 g 95%igem Alkohol (EHRLICH, *B.* **34**, 3370). — Tafeln und Stäbchen (aus wenig Alkohol). F: 55°. Reizt heftig zum Niesen, ruft auf der Haut Brennen hervor. — Beim Kochen mit rauchender Salzsäure am Rückflußkühler entsteht Dibenzylsulfid-dicarbonsäure-(3.3'). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 170° wird Dibenzyldisulfid-dicarbonsäure-(3.3') gebildet.

Bis-[3-cyan-benzyl]-sulfid, 3.3'-Dicyan-dibenzylsulfid $C_{16}H_{12}N_2S = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 3-Cyan-benzylchlorid in kalter alkoh. Lösung durch alkoh. Kaliumsulfidlösung oder in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung durch Einleiten von H_2S (EHRLICH, *B.* **34**, 3372). — Prismen oder Stäbchen. F: 99,5°. Schwer löslich in siedendem Wasser, sonst leicht löslich. — Salpetersäure (D: 1,4) oxydiert bei 150° zu Isophthalsäure. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° zu Dibenzylsulfid-dicarbonsäure-(3.3') verseift.

Bis-[3-cyan-benzyl]-disulfid, 3.3'-Dicyan-dibenzyldisulfid $C_{16}H_{12}N_2S_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch 1-stdg. Einleiten von H_2S in eine kalte Lösung von 3-Cyan-benzylchlorid in alkoh. Ammoniak (EHRLICH, *B.* **34**, 3372). Durch Oxydation von 3-Cyan-benzylmercaptan (s. o.) mit Jodtinktur (E.). — Nadeln und Spieße, die sich an der Luft allmählich gelblich färben. F: 116—117°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, schwer löslich in Äther, sonst leicht löslich. — Wird beim Kochen mit rauchender Salzsäure zu Dibenzyldisulfid-dicarbonsäure-(3.3') verseift.

16. ***2-Oxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure, 2-Oxy-p-toluylsäure*** [1], ***4-Methyl-salicylsäure*** [2], ***a-m-Homosalicylsäure*** (vgl. JACOBSEN, *B.* **16**, 1967), ***m-Kresotinsäure, γ-Kresotinsäure*** $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von m-Kresol mit CO_2 und Natrium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Ж. **1**, 220; *Z.* **1869**, 623; BIEDERMANN, PIKE, *B.* **6**, 324; vgl. OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **8**. 889; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 446). Entsteht neben einer größeren Menge 4-Oxy-o-toluylsäure bei mehrtägigem Erhitzen von m-Kresol mit CCl_4 und Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 100° (SCHALL, *B.* **12**, 820). Durch Einw. von schmelzendem KOH auf 2.5-Dimethyl-phenol, neben Oxyterephthalsäure (JACOBSEN, *B.* **11**, 381, 570). Durch Kalischmelze aus 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 777; CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 132), aus 2-Methoxy-4-methyl-benzaldehyd (CH., BOL.), aus 4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (WEBER, *B.* **25**, 1743). Aus 2-Amino-4-methyl-benzoesäure durch Austausch der NH_2-Gruppe durch OH auf dem Wege der Diazotierung (NIEMENTOWSKI, ROZAŃSKI, *B.* **21**, 1998). Aus 4.7-Dimethyl-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2464) beim Schmelzen mit Natron bei 250° (FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 874; *A.* **362**, 13). — Nadeln (aus Wasser), Säulen (aus Alkohol), Blättchen (aus Chloroform). F: 173° (SCHALL), 174° (BIE., PI.), 175° (NI., R.), 177° (korr.) (O., PFAFF; JAC., *B.* **11**, 571). Sublimierbar (NI., R.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, löslich in Wasser (JAC., *B.* **11**, 571). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 878,4 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **50**, 390). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,84\times 10^{-4}$ (ST., LANG.). Farb-

[1] Bezifferung von p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

[2] Bezifferung von Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

veränderung von Methylorange und Dimethylaminoazobenzol als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 104. 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (ENG., LAT.). — Wird durch Kaliumpersulfat in alkal. Lösung zu einem Produkt oxydiert, das beim Kochen mit Säuren 2.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1106) liefert (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81297; *Frdl.* **4**, 127). Wird durch Natrium und Amylalkohol in β-Methyl-pimelinsäure (Bd. II, S. 695) übergeführt (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 175). Beim Erwärmen von 5 Tln. 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure in 30 Tln. Eisessig mit 10,5 Tln. Brom in Eisessig entsteht 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (S. 236) (EIN., EH., *A.* **295**, 179; D. R. P. 90556; *C.* **1897** I, 1006; vgl. ERRERA, *B.* **32**, 2792). Über die Einw. von Jod in alkal. Lösung auf 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure vgl. BAYER & Co., D. R. P. 52833; *Frdl.* **2**, 508. Bei der Einw. von 6,5 g Salpetersäure (D: 1,40) auf 10 g 2 Oxy-4-methyl-benzoesäure in Eisessig entsteht 5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (S. 237) (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 101). Beim Erwärmen von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit PCl_3 in Xylol am Rückflußkühler wird Metaphosphorigsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester (S. 236) gebildet (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 352). 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure liefert mit PCl_5 Phosphorsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (S. 236) (R. AN., SCHR.). Bei der Einw. von $POCl_3$ in Toluol entsteht Poly-m-kresotid $(C_8H_6O_2)_x$ (R. AN., *A.* **273**, 90). Beim Einleiten von Phosgen in die Pyridinlösung der 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure bei etwa 0° entsteht Di-m-kresotid (Syst. No. 2767) neben amorphen Produkten (EIN., METTLER, *B.* **35**, 3645). 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in CO_2 und m-Kresol (JAC., *B.* **11**, 572). Das Kaliumsalz bleibt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 250° unverändert (IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 461). Bei 1-stdg. Kochen gleicher Mengen von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure und Essigsäureanhydrid entsteht 2-Acetoxy-4-methyl-benzoesäure (CH., BOL.). Durch Erhitzen von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und darauffolgende Destillation des Reaktionsproduktes wird 3.6-Dimethyl-xanthon (Syst. No. 2467) gebildet (W.). Bei der Einw. von Bernsteinsäuredichlorid auf 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure bezw. ihre Salze entsteht Succinyl-di-m-kresotinsäure (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 196634; *C.* **1908** I, 1347). Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 44906, 55798, 58621, 61949, 61950, 65480; *Frdl.* **2**, 349, 350; **3**, 653, 654, 657, 658; OEHLER, D. R. P. 47235, 158149; *Frdl.* **2**, 353; **8**, 585; *C.* **1905** I, 574; NIETZKI, D. R. P. 46203; *Frdl.* **2**, 324; Höchster Farbw., D. R. P. 48357; *Frdl.* **2**, 325. — Hydrazinsalz $H_2N\cdot NH_2 + C_8H_8O_3$. Schwach gelbliche Krystalle. F: 137—138° (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **78**, 162). — $OBiC_8H_7O_3$ (B. FISCHER, GRÜTZNER, *Ar.* **232**, 461).

Di-m-kresotid $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3{<}{}^{CO-O}_{O-CO}{>}C_6H_3\cdot CH_3$ s. Syst. No. 2767.

Poly-α-m-homosalicylid, Poly-m-kresotid $[C_8H_6O_2]_x$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure, gelöst in Toluol oder Xylol, und $POCl_3$ (R. ANSCHÜTZ, *A.* **273**, 90). — Krystalle (aus Phenol). F: 292—294°. Unlöslich in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei höherer Temperatur.

2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure, Methyläther-m-kresotinsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben viel 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester beim Schütteln von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure in überschüssiger Kalilauge mit dem Doppelten der berechneten Menge Dimethylsulfat (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1658). Beim Verseifen des 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure-methylesters mit alkoh. Kali (P., W.; BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 731; vgl. SCHALL, *B.* **12**, 824, 825). Durch Oxydation von 2-Methoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure mit MnO_2 und 50%iger Essigsäure oder mit Eisessig und 4%iger $KMnO_4$-Lösung (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Blätter (aus Wasser), Krystalle (aus Eisessig). F: 103° (P., W.; B., T.), 103—104° (SCH.), 104° (EI.). Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (SCH.). — Wird durch alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Methoxy-terephthalsäure oxydiert (SCH.).

2-Äthoxy-4-methyl-benzoesäure, Äthyläther-m-kresotinsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Äthoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure durch Oxydation mit MnO_2 und 50%iger Essigsäure oder mit Eisessig und 4%iger $KMnO_4$-Lösung (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — F: 78,5°.

2-Acetoxy-4-methyl-benzoesäure, Acetyl-m-kresotinsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure und Acetylchlorid (R. ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 219). Durch 1-stdg. Kochen gleicher Mengen 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure und Essigsäureanhydrid (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 132). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 125—126° (CH., B.), 139° (R. A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwer in kaltem Wasser (R. A.). — Wird durch heißes Wasser teilweise hydrolysiert (R. A.). Wird durch PCl_5 in 2-Acetoxy-4-methyl-benzoylchlorid übergeführt (R. A.).

Succinyl-di-m-kresotinsäure, Bernsteinsäure-bis-[5-methyl-2-carboxy-phenyl-ester] $C_{20}H_{18}O_8 = HO_2C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bernsteinsäuredichlorid auf 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure oder deren Salze in

Gegenwart eines Lösungsmittels (BAYER & Co., D. R. P. 196634; *C.* **1908** I, 1347). — F: 195—197°. In Alkohol, Aceton und Eisessig bedeutend weniger löslich als Succinyl-di-o-kresotinsäure (S. 222).

Phosphorsäure-mono-[5-methyl-2-carboxy-phenylester], Mono-[5-methyl-2-carboxy-phenyl]-phosphorsäure $C_8H_9O_6P = (HO)_2OP\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch vorsichtige Behandlung von Phosphorsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (S. 236) mit Wasser (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 350, 351, 372, 373). — F: 150°.

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-methylester, m-Kresotinsäure-methylester $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung auf dem Wasserbade (PINNER, *B.* **23**, 2939) oder beim Erwärmen mit Methylalkohol und H_2SO_4 auf dem Wasserbade (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 730). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit Methyljodid im geschlossenen Rohr (BIEDERMANN, PIKE, *B.* **6**, 324). — F: 27—28° (BÉ., TIFF.). Kp: 236—237° (BI., PIKE), 238—240° (BÉ., TIFF.), 243° (PIN.); Kp_{12}: 118—122° (BÉ., TIFF.). D^0: 1,1629; D^{21}: 1,147 (BÉ., TIFF.); D_{25}^{25}: 1,1395 (PIN.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 610. — Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser Phosphorsäure CO_2, Methyl-m-tolyl-äther, wenig m-Kresol und Dimethyläther (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1270). Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit Benzamidin auf 40—50° 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3842) (PINNER, *B.* **23**, 2939, 3824; Die Imidoäther [Berlin 1892], S. 182). Liefert mit Methylmagnesiumbromid in Äther unter Kühlung β-Oxy-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propan (Bd. VI, S. 946); folgeweise Einw. von Methylmagnesiumjodid und Äthylmagnesiumbromid führt zu γ-Oxy-γ-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-pentan (Bd. VI, S. 950) (HOERING, BAUM, D. R. P. 208962; *C.* **1909** I, 1523).

2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester, Methyläther-m-kresotinsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben wenig 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure beim Schütteln von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure in überschüssiger Kalilauge mit dem Doppelten der berechneten Menge Dimethylsulfat (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1658). Beim Erhitzen der Dinatriumverbindung der 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit dem Doppelten der berechneten Menge Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 140—150° (SCHALL, *B.* **12**, 823). Aus der Natriumverbindung des 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-methylesters und Methyljodid (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 731). — Öl. Kp: 259—261° (B., T.), 263—265° (P., W.). D^0: 1,1462 (B., T.). — Liefert bei der Einw. von $2^1/_4$ Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid als Hauptprodukt β-Oxy-β-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-propan (Bd. VI, S. 946) (B., T.).

2-Methoxymethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Monochlordimethyläther auf die Natriumverbindung des 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-methylesters in Toluol unter starker Kühlung (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp_{17}: 167°; D^{18}: 1,121. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther β-Oxy-β-[2-methoxymethoxy-4-methyl-phenyl]-propan (Bd. VI, S. 947), β-Oxy-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propan (Bd. VI, S. 946) und 3-[Methoxymethoxy]-1-methyl-4-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 578) (H., B., D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1521).

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester, m-Kresotinsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoh. Lösung der 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade (PINNER, *B.* **23**, 2938). — Flüssigkeit. Hat cachouartigen Geruch (RABE, RAHM, *B.* **38**, 972 Anm.) — Kp: 254° (P.). Leicht mischbar mit Ligroin; gibt mit alkoh. $FeCl_3$ intensive Violettfärbung (RABE, RAHM). — Läßt man zu einer Lösung von 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester in konz. Schwefelsäure die molekulare Menge Salpetersäure (D: 1,4), gelöst in 2 Volumteilen konz. Schwefelsäure, bei 0° fließen, so erhält man 3(?)-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester (S. 237) (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 50). Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit Benzamidin auf 40—50° 2.4-Diphenyl-6-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3842) (PINNER, *B.* **23**, 2939 3824; Die Imidoäther [Berlin 1892], S. 182).

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-phenylester, m-Kresotinsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure und Phenol in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137; *B.* **22** Ref., 309; vgl. WEBER, *B.* **25**, 1743). — Nadeln (aus Alkohol). F: 47° (N., Ch. F. v. H.), 49° (W.). Löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (W.). — Beim Erhitzen entsteht 3.6-Dimethyl-xanthon (Syst. No. 2467) (W.; ULLMANN, ZLOKASOW, *B.* **38**, 2115).

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-o-tolylester, m-Kresotinsäure-o-kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure und

o-Kresol in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137). — Schuppen. F: 48°.

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-m-tolylester, m-Kresotinsäure-m-kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-o-tolylester. — Prismen. F: 68° (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137).

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-p-tolylester, m-Kresotinsäure-p-kresylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-o-tolylester. — Nadeln. F: 79° (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 46756; *Frdl.* **2**, 137).

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacol-m-kresotinat $C_{15}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-o-tolylester. — F: 86° (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830).

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ester, Kreosol-m-kresotinat $C_{16}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-o-tolylester. — F: 95° (N., Ch. F. v. H., D. R. P. 57941; *Frdl.* **3**, 830).

2-Acetoxy-4-methyl-benzoylchlorid, Acetyl-m-kresotinsäure-chlorid $C_{10}H_9O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Acetoxy-4-methyl-benzoesäure in Petroläther durch PCl_5 (R. ANSCHÜTZ, WAGNER, JUNKERSDORF, *A.* **367**, 220). — Krystallinische Masse. F: 15°. Kp_{10}: 141°. — Liefert mit Natriummalonester unter Abspaltung von Essigester 2.4-Dioxo-7-methyl-chroman-carbonsäure-(3)-äthylester (O = 1) (Syst. No. 2620), mit Natriumcyanessigester entsteht 2.4-Dioxo-7-methyl-3-cyan-chroman, mit Natriumacetessigester 2.4-Dioxo-7-methyl-3-acetyl-chroman.

Metaphosphorigsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [5-Methyl-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphit $C_8H_6O_3ClP = OP\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$[1]. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure und PCl_3 in siedendem Xylol (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 352). — Krystalle. F: 45°. Kp_{13}: 150—151°. — Liefert bei gelindem Erwärmen mit PCl_5 Phosphorsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (s. u.); dieselbe Verbindung entsteht auch beim Einleiten von Chlor in den geschmolzenen Ester.

Metaphosphorsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester, [5-Methyl-2-chlorformyl-phenyl]-metaphosphat $C_8H_6O_4ClP = O_2P\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von Phosphorsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid (s. u.) mit entwässerter Oxalsäure (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 351). — Tafeln (aus Äther). F: ca. 77°. Kp_{14}: 195,4—196,2°.

Phosphorsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenylester]-dichlorid, [5-Methyl-2-chlorformyl-phenyl]-phosphorsäure-dichlorid $C_8H_6O_3Cl_3P = Cl_2OP\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCl$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure und $1^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_5 (R. ANSCHÜTZ, SCHROEDER, *A.* **346**, 350). Bei gelindem Erwärmen von Metaphosphorigsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester (s. o.) mit PCl_5 oder beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Metaphosphorigsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester (R. A., SCH., *A.* **346**, 352, 353). — Stark lichtbrechende, schwer bewegliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 184,6—185,4°. — Bei vorsichtiger Behandlung mit Wasser entsteht Phosphorsäure-mono-[5-methyl-2-carboxy-phenylester] (S. 235). Beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure wird Metaphosphorsäure-[5-methyl-2-chlorformyl-phenyl]-ester (s. o.) gebildet.

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-Chlor-2-oxy-p-toluylsäure, Chlor-m-kresotinsäure $C_8H_7O_3Cl = HO\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Cl nach SANDMEYER (GATTERMANN, *B.* **26**, 1851). — Blätter (aus Alkohol). F: 203—204°.

5-Brom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-Brom-2-oxy-p-toluylsäure, Brom-m-kresotinsäure $C_8H_7O_3Br = HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom nach SANDMEYER (G., *B.* **26**, 1851). Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 211°.

3.5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 3.5-Dibrom-2-oxy-p-toluylsäure, Dibrom-m-kresotinsäure $C_8H_6O_3Br_2 = HO\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5 Tln. 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit 10,5 Tln. Brom in Eisessig (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 179; D. R. P. 90556; *C.* **1897 I**, 1006; vgl. ERRERA, *B.* **32**, 2792). Aus 4-Oxy-2-methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5) (Syst. No. 1183) durch Einw. von Brom in Eisessig, oder neben 2.4.6-Tribrom-m-kresol (Bd. VI, S. 383) durch Bromwasser (ER., *B.* **32**, 2791). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 233—234° (ER.), 234° (EI., EHR.). Löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Eisessig und Benzol (EI., EHR.). — Wird durch Natrium und Amylalkohol zu β-Methyl-pimelinsäure (Bd. II, S. 695) reduziert (EI., EHR.).

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von L. ANSCHÜTZ, *A.* **439**, 265.

Methyläthersäure $C_9H_8O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot CO_2H$ [1]. *B.* Man läßt auf Methyl-thymyl-äther (Bd. VI, S. 536) bei gewöhnlicher Temperatur 2 At.-Gew. Brom in Dampfform einwirken, behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf und destilliert das übergegangene Öl fraktioniert; man kocht die zwischen 260° und 270° siedende Fraktion (Gemisch von Methyl-monobromthymyl-äther und Methyl-dibromthymyl-äther) mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* 10, 237, 238; *J.* **1880**, 664). — Nadeln (aus Benzol), Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 193—194°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, weniger in Benzol, kaum in Wasser.

5-Jod-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-Jod-2-oxy-p-toluylsäure, Jod-m-kresotinsäure $C_8H_7O_3I = HO \cdot C_6H_2I(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod nach SANDMEYER (GATTERMANN, *B.* **26**, 1851). — Nadeln. F: 227°.

3(?)-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester, 3(?)-Nitro-2-oxy-p-toluylsäure-äthylester, Nitro-m-kresotinsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester in Schwefelsäurelösung und der molekularen Menge Salpetersäure (D: 1,4), gelöst in 2 Volumteilen konz. Schwefelsäure, bei 0° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 50). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73—74°.

5-Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-Nitro-2-oxy-p-toluylsäure, Nitro-m-kresotinsäure $C_8H_7O_5N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure in Eisessig durch Salpetersäure (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 101). Durch Verseifung des Methylenätheresters $(O_2N)(CH_3)C_6H_2<{O-CH_2 \atop CO\cdot O}$ (Syst. No. 2742) (Bo., BE.). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 219°.

Methyläthersäure $C_9H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 494) mit verd. Salpetersäure (CANZONERI, *G.* **10**, 516; *J.* **1880**, 663). Beim Kochen von Methyl-thymyl-äther (Bd. VI, S. 536) mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* **9**, 456; *J.* **1879**, 519). Beim Kochen von Methyl-[4-nitro-thymyl]-äther [durch Erwärmen von 4-Nitro-thymol (Bd. VI, S. 542) mit methylalkoholischem Kali und CH_3I bereitet] mit verd. Salpetersäure (P., C., *G.* **10**, 233; *J.* **1880**, 664). — Nadeln (aus Wasser). F: 173—175°; kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol (P., C., *G.* **9**, 457; *J.* **1879**, 519). — $Ba(C_9H_8O_5N)_2 + 2H_2O$ (P., C., *G.* **9**, 457; *J.* **1879**, 519).

Äthyläthersäure $C_{10}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Äthyl-thymyl-äther (Bd. VI, S. 536) mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* **9**, 458; *J.* **1879**, 519). — Nadeln (aus Wasser). F: 161—162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, mäßig in heißem Wasser.

2-Sulfhydryl-4-methyl-benzoesäure, 2-Mercapto-p-toluylsäure $C_8H_8O_2S = HS \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril der 4-Methyl-benzoesäure-sulfinsäure-(2) durch saure Reduktionsmittel (Höchster Farbw., D. R. P. 216269; *C.* **1909** II, 1951). — Die Lösung in warmer konz. Schwefelsäure ist rot.

2-Methylmercapto-4-methyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_2S = CH_3 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 4-Methyl-anthranilsäure (CO_2H = 1), versetzt mit Soda und Kaliumxanthogenat und behandelt nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung mit methylschwefelsaurem Natrium und NaOH (Höchster Farbw., D. R. P. 204763; *C.* **1909** I, 232). — Krystalle. In heißem Alkohol leicht löslich, in Wasser, Benzol und kaltem Alkohol schwer löslich. — Wird durch alkal. Kondensationsmittel in 3-Oxy-6-methyl-thionaphthen übergeführt.

S-[5-Methyl-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure, [2-Sulfhydryl-4-methyl-benzoesäure]-S-essigsäure $C_{10}H_{10}O_4S = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyl-anthranilsäure (CO_2H = 1) durch Diazotieren in salzsaurer Lösung, Umsetzen mit löslichen Metallsulfiden oder -sulfhydraten und gleichzeitige oder nachfolgende Einw. von chloressigsauren Salzen in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 202243; *C.* **1908** II, 1395). — Gelbliches, krystallinisches Pulver. F: 194—195° (H. F., D. R. P. 204763; *C.* **1909** I, 232).

17. ***3-Oxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure, 3-Oxy-p-toluylsäure*** [2] $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Nitrils (S. 238) mit konz. Schwefelsäure (BORSCHE, BÖCKER, *B.* **36**, 4361). Bei der Einw. von schmelzendem Kali auf 3-Chlor-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 498) (VONGERICHTEN, *B.* **10**, 1250;

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), OH (rechts), CH_3 (unten)]

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von FRIES, VOLK, *A.* **372**, 227, 228.

[2]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

B. **11**, 368), 3-Brom-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 499) (VONGERICHTEN, *B.* **11**, 368). 4-Methyl-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1585a) (FLESCH, *B.* **6**, 481; WEINREICH, *B.* **20**, 981; MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **93**, 1420) oder auf 4-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(3) (HALL, REMSEN, *B.* **12**, 1433). Beim Schmelzen von Isolauronsäure $(CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot - CH\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1285) mit Kaliumhydroxyd (PERKIN, *Soc.* **73**, 851; vgl. BLANC, *Bl.* [3] **21**, 852, 854). Beim Schmelzen von 3.3'-Dioxy-4.4'-dimethyl-benzophenon (Bd. VIII, S. 325) mit Kaliumhydroxyd (LANGE, ZUFALL, *A.* **271**, 10). Neben wenig p-Toluylsäure beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure (S. 11) mit 6 At.-Gew. Brom im Druckrohr auf 190° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2144). Man behandelt das in Wasser suspendierte Sulfat der 3-Amino-4-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1905) in der Kälte mit salpetriger Säure bis zur völligen Lösung, verdünnt mit Wasser und kocht auf (V., RÖSSLER, *B.* **11**, 706). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 206—207° (korr.) (V., Rö., *B.* **11**, 1587). Sublimiert beim Erhitzen in Nadeln (W.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf (H., RE.; M., PE.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, schwer in kaltem Wasser (V., Rö., *B.* **11**, 1587), Benzol, Petroläther (W.), unlöslich in Chloroform (V., Rö., *B.* **11**, 1587). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (F.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen cis- und trans-3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure (S. 11 u. 12) (M., PE.; vgl. EINHORN, D. R. P. 81443; *Frdl.* **4**, 1316). Beim Eintragen von 4 g 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure in 15 ccm eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,52) entsteht 2.6-Dinitro-3-oxy-4-methyl-benzoesäure (Bo., Bö.). 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 270° unverändert; bei der Destillation des Kaliumsalzes mit Kalk bildet sich o-Kresol (V., Rö., *B.* **11**, 1587). Bei 7—10-stdg. Erhitzen von 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 110—140° wird als Hauptprodukt 1.7-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 477) neben 1.5-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon und 3.7-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 477) gebildet (JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 1331, 1333). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$ (V., Rö., *B.* **11**, 1587). — $Pb(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (V., Rö., *B.* **11**, 706, 1587). Krystallisiert nach H., RE. mit $1^1/_2 H_2O$.

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 494) mit verd. Salpetersäure (CANZONERI, *G.* **10**, 516; *J.* **1880**, 663). Beim Kochen des 3-Methoxy-4-methyl-benzoesäure-methylesters mit Kalilauge (VONGERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587). — Nadeln. F: 156° (V., R.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (V., R.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$ (V., R.).

Acetat $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **73**, 851, 852). — Nadeln (aus Benzol). F: 162°.

Methylester der Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. CH_3I und 2 Mol.-Gew. KOH im geschlossenen Rohr auf 140° (VONGERICHTEN, RÖSSLER, *B.* **11**, 1587). — Nadeln.

Äthylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Drusen. F: 74—75° (VONGERICHTEN, RÖSSLER, *B.* **11**, 1587).

Nitril, 5-Cyan-o-kresol[1]) $C_8H_7ON = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CN$. *B.* Man diazotiert 3-Amino-4-methyl-benzonitril in $10^0/_0$iger Schwefelsäure mit Natriumnitrit und erwärmt die entstandene Diazolösung auf dem Wasserbade (BORSCHE, BÖCKER, *B.* **36**, 4359). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99,5°. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,49) bei einer nur wenige Minuten dauernden Einw. 2-Nitro- und 6-Nitro-3-oxy-4-methyl-benzonitril, bei längerer Einw. 2.6-Dinitro-3-oxy-4-methyl-benzonitril.

2 oder 6-Nitro-3-oxy-4-methyl-benzonitril $C_8H_6O_3N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CN$. *B.* Neben einem Isomeren (s. u.) bei einer nur einige Minuten dauernden Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) auf 3-Oxy-4-methyl-benzonitril; man trennt die Isomeren durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (BORSCHE, BÖCKER, *B.* **36**, 4360). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142°. — Gibt bei weiterer Nitrierung 2.6-Dinitro-3-oxy-4-methyl-benzonitril.

6 oder 2-Nitro-3-oxy-4-methyl-benzonitril $C_8H_6O_3N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 191—193° (BORSCHE, BÖCKER, *B.* **36**, 4360). — Liefert bei weiterer Nitrierung 2.6-Dinitro-3-oxy-4-methyl-benzonitril.

x-Nitro-3-oxy-4-methyl-benzoesäure, x-Nitro-3-oxy-p-toluylsäure $C_8H_7O_5N = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-p-toluylsäure (Syst. No. 1905) mit salpetriger Säure (AHRENS, *Z.* **1869**, 105; vgl. dazu FITTICA, *B.* **7**, 927; VONGERICHTEN,

[1]) Bezifferung des o-Kresols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

Rössler, *B.* **11**, 705). — Goldgelbe Nadeln. F: 187—188°; löslich in Wasser (A.). — $Ba(C_8H_6O_5N)_2 + 7 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Zinnoberrot. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (A.).

2.6-Dinitro-3-oxy-4-methyl-benzoesäure, 2.6-Dinitro-3-oxy-p-toluylsäure $C_8H_6O_7N_2 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 4 g 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure in 15 ccm eisgekühlter Salpetersäure (D: 1,52) (Borsche, Böcker, *B.* **36**, 4361). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 200°.

Amid $C_8H_7O_6N_3 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des 2.6-Dinitro-3-oxy-4-methyl-benzonitrils mit 3%iger Kalilauge auf dem Wasserbade oder beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure im Druckrohr auf 100—110° (Borsche, Locatelli, *B.* **35**, 574). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 231°. Ziemlich löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Benzol.

Nitril $C_8H_5O_5N_3 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot CN$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben Kalium-o-kresolpurpurat (Kaliumsalz des 6-Nitro-2-hydroxylamino-3-oxy-4-methyl-benzonitrils; Syst. No. 1939) beim Behandeln von 4.6-Dinitro-o-kresol (Bd. VI, S. 368) mit KCN in alkoh. Lösung; man trennt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus KCN-Lösung, worin das Purpurat erheblich leichter löslich ist; aus dem Kaliumsalz setzt man das Nitril durch verd. Schwefelsäure in Freiheit (Borsche, Böcker, *B.* **37**, 1850). Man trägt 4 g 3-Oxy-4-methyl-benzonitril unter Kühlung allmählich in 16 ccm Salpetersäure (D: 1,49) ein und läßt längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen (Bor., Bö., *B.* **36**, 4360). Bei der Nitrierung von 2-Nitro-3-oxy-4-methyl-benzonitril oder von 6-Nitro-3-oxy-4-methyl-benzonitril (Bor., Bö., *B.* **36**, 4360). Durch Oxydation von Kalium-o-kresolpurpurat mit Salpetersäure (D: 1,395) (Bor., Locatelli, *B.* **35**, 573; Bor., Bö., *B.* **36**, 4359), oder mit Kaliumhypobromitlösung bei 0° (Bor., Gahrtz, *B.* **39**, 3362). — Gelbe Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 148° (Bor., Bö., *B.* **36**, 4360). — $KC_8H_4O_5N_3$. *B.* Durch Auflösen des Nitrils in warmer K_2CO_3-Lösung (Bor., Lo.). Weitere Bildung siehe oben. Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). Explodiert heftig beim Erhitzen.

Acetat des Nitrils $C_{10}H_7O_6N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3) \cdot CN$. Gelbliche Blättchen (aus Chloroform). F: 112,5° (Borsche, Locatelli, *B.* **35**, 574).

18. ***4¹-Oxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxymethyl-benzoesäure, 4¹-Oxy-p-toluylsäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-[Chlormethyl]-benzoesäure (Einhorn, Ladisch, *A.* **310**, 203) oder von 4-Brommethyl-benzoesäure (Kekulé, Dittmar, *A.* **162**, 342) mit Barytwasser. Durch Erhitzen des 4-Oxymethyl-benzonitrils mit 33%iger Schwefelsäure bei 100° (Banse, *B.* **27**, 2171). Neben Terephthalsäure und p-Xylylenglykol beim Behandeln von Terephthalaldehyd mit konz. wäßr. Natronlauge (Löw, *A.* **231**, 373). — Blättchen oder Nadeln. F: 181° (Löw). Sublimiert in Nadeln (K., D.). Sehr leicht löslich in Äther und in heißem Wasser (Löw). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol eine Säure $C_{16}H_{26}O_4$ (s. u.), neben einer in Äther unlöslichen, bis 260° nicht schmelzenden amorphen Säure (E., La.). — $AgC_8H_7O_3$ (K., D.).

Säure $C_{16}H_{26}O_4$, vielleicht [α.β-Dicyclohexyl-äthan]-dicarbonsäure-(4.4'), Dodekahydrodibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')
$HO_2C \cdot CH{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{<}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}{>}CH \cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus 4-Oxymethyl-benzoesäure bei der Reduktion durch Natrium in siedendem Amylalkohol (Einhorn, Ladisch, *A.* **310**, 204). — Amorphe Fällung (aus verd. Essigsäure). F: 140—147°. Löslich in Äther, unlöslich in Benzol.

4-Äthoxymethyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des 4-Äthoxymethyl-benzamids mit überschüssigem Natriumalkoholat (Friedländer, Mosczyc, *B.* **28**, 1144). — Blättchen (aus Wasser). F: 87°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4-[2-Methoxy-4-propenyl-phenoxymethyl]-benzoesäure, Isoeugenol-[4-carboxy-benzyl]-äther $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Eugenol-[4-carboxy-benzyl]-äther (s. u.) mit 8 Tln. 33%iger Kalilauge unter Druck auf 130° (Majert, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275). — Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. — Bei der Oxydation mit Chromsäure oder alkal. Permanganatlösung wird Vanillin-[4-carboxy-benzyl]-äther (S. 240) gebildet.

4-[2-Methoxy-4-allyl-phenoxymethyl]-benzoesäure, Eugenol-[4-carboxy-benzyl]-äther $C_{18}H_{18}O_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen des 4-[2-Methoxy-4-allyl-phenoxymethyl]-benzamids (S. 240) mit der berechneten Menge 10%iger Natronlauge unter Druck auf 140—150° (Majert, D. R. P. 82924;

Frdl. **4**, 1275). — Prismen (aus Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit Kalilauge unter Druck auf 130° in die entsprechende Isoeugenolverbindung (S. 239) übergeführt.

4-[2-Methoxy-4-formyl-phenoxymethyl]-benzoesäure, Vanillin-[4-carboxy-benzyl]-äther $C_{16}H_{14}O_5$ = $OHC \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Isoeugenol-[4-carboxy-benzyl]-äther (S. 239) mit Chromsäure oder alkal. Permanganatlösung (MAJERT, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275). — F: 195°.

Dibenzyläther-dicarbonsäure-(4.4') $C_{16}H_{14}O_5$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) mit 10 ccm 33 %iger Kalilauge am Rückflußkühler (GÜNTHER, *B.* **23**, 1061). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Äther, $CHCl_3$, Aceton und Benzol. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_5$.

4-Äthoxymethyl-benzamid $C_{10}H_{13}O_2N$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlormethyl-benzamid mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (FRIEDLÄNDER, MOSCZYC, *B.* **28**, 1144). — Nadeln (ans Wasser). F: 112°.

4-[2-Methoxy-4-propenyl-phenoxymethyl]-benzamid $C_{18}H_{19}O_3N$ = $CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen des Isoeugenol-[4-cyan-benzyl]-äthers (s. u.) mit alkoh. Natron (MAJERT, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275). — F: 191—192°.

4-[2-Methoxy-4-allyl-phenoxymethyl]-benzamid $C_{18}H_{19}O_3N$ = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen des Eugenol-[4-cyan-benzyl]-äthers (s. u.) mit alkoh. Natron (MAJERT, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275). — Krystallmasse. F: 178°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Oxymethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylalkohol C_8H_7ON = $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 5 g 4-Cyan-benzylchlorid mit 4 g K_2CO_3, gelöst in 75 ccm Wasser (BANSE, *B.* **27**, 2170). — Blättchen und Prismen (aus Essigester). F: 133—134°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin.

4-[2-Methoxy-4-propenyl-phenoxymethyl]-benzonitril, Isoeugenol-[4-cyan-benzyl]-äther $C_{18}H_{17}O_2N$ = $CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch 3—5-stdg. Kochen von 164 Tln. Isoeugenol in 400 Tln. Alkohol + 40 Tln. NaOH mit einer Lösung von 151,5 Tln. 4-Cyan-benzylchlorid in 300 Tln. Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (MAJERT, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275). — F: 97—98°.

4-[2-Methoxy-4-allyl-phenoxymethyl]-benzonitril, Eugenol-[4-cyan-benzyl]-äther $C_{18}H_{17}O_2N$ = $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch 3—5-stdg. Erhitzen von 164 Tln. Eugenol in 400 Tln. Alkohol + 40 Tln. NaOH mit einer Lösung von 151,5 Tln. 4-Cyan-benzylchlorid in 300 Tln. Alkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluß (MAJERT, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275). — Prismen (aus Alkohol). F: 63—64°.

4-Acetoxymethyl-benzonitril $C_{10}H_9O_2N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 4-Cyan-benzylchlorid mit alkoh. Natriumacetatlösung (BANSE, *B.* **27**, 2171). — Blättchen. F: 71—72°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

4-Benzoyloxymethyl-benzonitril $C_{15}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung des 4-Cyan-benzylalkohols mit Benzoylchlorid (BANSE, *B.* **27**, 2171). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Äther und $CHCl_3$.

2-Nitro-4-oxymethyl-benzonitril, 3-Nitro-4-cyan-benzylalkohol $C_8H_6O_3N_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch langsames Eintragen von 2 g 4-Cyan-benzylalkohol in 10 ccm stark gekühlte entrötete rauchende Salpetersäure (BANSE, *B.* **27**, 2168). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Verpufft bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol und $CHCl_3$. — Beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge entsteht 3-Oxy-4-cyan-benzylalkohol (Syst. No. 1106).

3-Nitro-4-oxymethyl-benzonitril, 2-Nitro-4-cyan-benzylalkohol $C_8H_6O_3N_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 2 g des entsprechenden Acetats (s. u.) mit 9 ccm Normalkalilauge (BANSE, *B.* **27**, 2167). — Nadeln. F: 139°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Aceton, löslich in Alkohol, Benzol und Wasser.

Acetat $C_{10}H_8O_4N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-4-cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 504) in alkoh. Lösung mit Natriumacetat (BANSE, *B.* **27**, 2167). — Nädelchen (aus Benzol). F: 133°. Leicht löslich in Methylalkohol und $CHCl_3$, löslich in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Äther.

x.x-Dinitro-4-oxymethyl-benzoesäure, x.x-Dinitro-4¹-oxy-p-toluylsäure $C_8H_6O_7N_2$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Oxymethyl-benzoesäure (BANSE, *B.* **27**, 2171). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 119—120°.

Dibenzylsulfid-dicarbonsäure-(4.4') $C_{16}H_{14}O_4S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 3 g 4-Cyan-benzylrhodanid (s. u.) mit 12 ccm konz. Salzsäure auf 180° (Moses, *B.* **33**, 2623). — Krystallinische Flocken (aus Nitrobenzol). F: oberhalb 400°. Sehr wenig löslich.

4-Rhodanmethyl-benzonitril, 4-Cyan-benzylrhodanid $C_9H_6N_2S = NC \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 31 g 4-Cyan-benzylchlorid und 20 g Rhodankalium in 300 ccm Alkohol (M., *B.* **33**, 2623). — Nädelchen (aus 75%/₀igem Alkohol). F: 85—86°. — Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 180° entsteht Dibenzylsulfid-dicarbonsäure-(4.4') (s. o.).

Bis-[4-cyan-benzyl]-sulfid, 4.4'-Dicyan-dibenzylsulfid $C_{16}H_{12}N_2S = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. alkoh. Kaliumhydrosulfidlösung auf 4-Cyan-benzylchlorid (M., *B.* **33**, 2624). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114,5°.

19. ***Derivat einer 3-Oxy-x-methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$.

3-Oxy-x-chlormethyl-benzoesäure $C_8H_7O_3Cl = HO \cdot C_6H_3(CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-benzoesäure und dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol, Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (Bayer & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — F: 196°.

3. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$.

1. ***β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-hydrozimtsäure, Hydro-o-cumarsäure, Melilotsäure*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Hydro-o-cumarsäure" abgeleiteten Namen. — *V.* Findet sich teils frei, teils als Verbindung mit Cumarin $C_9H_6O_2 + C_9H_{10}O_3$ (s. bei Cumarin, Syst. No. 2464) im Steinklee (Melilotus officinalis) (Zwenger, Bodenbender, *A.* **126**, 262; Zw., *A. Spl.* **5**, 100), ferner in den Fahamblättern (von Angraecum fragrans) (Zw., *A. Spl.* **8**, 31). Findet sich im Steinklee auch als Lacton (Hydrocumarin, Melilotol, Syst. No. 2463) (Phipson, *Chem. N.* **32**, 25; *C. r.* **86**, 830). — *B.* Entsteht beim Erhitzen von Cumarsäure (S. 288) mit Natriumamalgam in Wasser (Tiemann, Herzfeld, *B.* **10**, 286). Beim Behandeln von Cumarin (Syst. No. 2464), mit viel Wasser übergossen, mit (nicht überschüssigem) Natriumamalgam bei gelinder Wärme (Zw., *A. Spl.* **5**, 122; **8**, 32). Aus Cumarin beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge, als Hauptprodukt neben 2 stereoisomeren α.α'-Bis-[2-oxy-benzyl]-bernsteinsäuren $[HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)-]_2$ (Syst. No. 1167) (Fries, Fickewirth, *A.* **362**, 35). — Lange spießige Krystalle (aus Wasser). F: 82—83° (T., H.), 82° (Zw., Bo.). Löst sich in 20 Tln. Wasser bei 18° und in 0,918 Tln. bei 40°; leichter löslich in Alkohol und Äther (Zw., *A. Spl.* **5**, 103). Starke Säure; löst Eisen unter Wasserstoffentwicklung (Zw., Bo.). Beim Zutröpfeln einer kalten wäßr. Lösung der Säure zu sehr verd. $FeCl_3$-Lösung entsteht eine vorübergehende bläuliche Färbung (Zw., *A. Spl.* **5**, 104). — Hydro-o-cumarsäure geht bei der Destillation in ihr Lacton $C_9H_8O_2$ (Syst. No. 2463) über (Zw., Bo.; Zw., *A. Spl.* **5**, 105; Pschorr, Einbeck, *B.* **38**, 2069). Durch Kochen mit Wasser oder verd. Salzsäure wird nur ein kleiner Teil der Säure in das Lacton umgewandelt; diese Umwandlung ist aber vollständig, wenn die Säure 1 Tag lang mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure stehen bleibt (Fittig, Hochstetter, *A.* **226**, 357). Beim Übergießen von Hydro-o-cumarsäure mit Brom entsteht eso-Dibrom-hydro-o-cumarsäure (Zw., *A. Spl.* **5**, 116). Beim Aufkochen mit (nicht zu viel) konz. Salpetersäure entsteht 3.5-Dinitro-hydro-o-cumarsäure (Zw., *A. Spl.* **5**, 117; vgl. van Dorp, *R.* **23**, 316). Hydro-o-cumarsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure (Zw., *A. Spl.* **5**, 104).

$\overset{\beta}{C}H_2 \cdot \overset{\alpha}{C}H_2 \cdot CO_2H$ (Benzolring, Stellungen 1–6; OH in 2)

Salze: Zwenger, *A. Spl.* **5**, 107 ff. $KC_9H_9O_3 + xH_2O$. Strahlig-blätterige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Verlust des Krystallwassers bei 125°. — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Malachitgrüner Niederschlag. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen mit Wasser. — $AgC_9H_9O_3$. Käsiger Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser oder Alkohol in feinen Nadeln. Sehr lichtempfindlich. — $Mg(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Kaum löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_9H_9O_3)_2$. Flache Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in Essigsäure.

β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäure, Methyläther-hydro-o-cumarsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Methyläthercumarsäure (S. 289) oder Methyläthercumarinsäure (S. 292) mit Natriumamalgam (Perkin, *Soc.* **39**, 415). —

Prismen (aus Petroläther). F: 92° (P.). 85—86° (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] **51**, 321). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, mäßig in kochendem Ligroin, wenig in kochendem Wasser (P.).

β-[2-Äthoxy-phenyl]-propionsäure, Äthyläther-hydro-o-cumarsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Äthyläthercumarsäure (S. 290) oder von Äthyläthercumarinsäure (S. 292) (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 153, 155) oder von Äthyläther-β-chlor-cumarsäure (S. 293) (FITTIG, CLAUS, *A.* **269**, 12) mit Natriumamalgam. Durch Erhitzen von Hydro-o-cumarsäure mit je 2 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat und Äthyljodid und Verseifen des Produktes mit sehr verd. Natronlauge (F., E.). — Nadeln (aus Wasser). F: 80—81° (F., E.). Schmelzpunkt der Gemische mit Äthyläthercumarsäure und mit Äthyläthercumarinsäure: MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 572, 573. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, leicht in Alkohol und Äther (F., E.). — Einw. von Bromdampf: M., L., *Am.* **36**, 575. — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Feine glänzende Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (F., E.). Löst sich bei 20—24° in 147 Tln. Wasser, 205 Tln. Methylalkohol, 1121 Tln. Äthylalkohol (M., L.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, färbt sich bei 100° rot (F., E.). Löst sich bei 20—24° in 19 Tln. Wasser, 31 Tln. Methylalkohol, 94 Tln. Alkohol (M., L.).

β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäure-methylester, Methyläther-hydro-o-cumarsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Hydro-o-cumarsäure und Dimethylsulfat in Gegenwart von (wenig überschüssiger) Natronlauge (PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2074). — Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Kp_{765}: 274° bis 275° (korr.).

β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure-äthylester, Hydro-o-cumarsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Hydro-o-cumarsäure mit etwas konz. Salzsäure (ZWENGER, *A. Spl.* **5**, 115). Durch Sättigen der alkoh. Lösung von Hydro-o-cumarsäure mit HCl (PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2069). — Prismen (aus Äther). F: 34°; unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (Zw.). — Zerfällt beim Destillieren teilweise unter Bildung von Hydrocumarin (P., EI.).

β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure-amid, Hydro-o-cumarsäure-amid $C_9H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf Hydrocumarin oder Hydro-o-cumarsäureäthylester (ZWENGER, *A. Spl.* **5**, 120). — Nadeln. F: 70°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. — Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Hydrocumarin.

β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure-hydrazid, Hydro-o-cumarsäure-hydrazid $C_9H_{12}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus Hydrocumarin und überschüssiger 50%iger Hydrazinlösung (PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2070). — Nadeln (aus Wasser). F: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Wasser, Äther, Chloroform, Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäure N.N'-Bis-[β-(2-oxy-phenyl)-propionyl]-hydrazin. — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 157—158°.

N.N'-Bis-[β-(2-oxy-phenyl)-propionyl]-hydrazin $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH—]_2$. *B.* Aus Hydro-o-cumarsäurehydrazid beim Erwärmen mit Essigsäure (P., EI., *B.* **38**, 2070). — Schuppen (aus Wasser). F: 176—177°. Schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther.

β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäure-hydrazid, Methyläther-hydro-o-cumarsäure-hydrazid $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Methyläther-hydro-o-cumarsäure-methylester mit der 1½-fachen Menge 50%iger Hydrazinlösung (P., EI., *B.* **38**, 2074). — Nadeln (aus 25%igem Alkohol). F: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung N.N'-Bis-[β-(2-methoxy-phenyl)-propionyl]-hydrazin. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 166—167°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton.

N.N'-Bis-[β-(2-methoxy-phenyl)-propionyl]-hydrazin $C_{20}H_{24}O_4N_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH—]_2$. *B.* Aus β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäure-hydrazid und $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung (P., EI., *B.* **38**, 2074). — Lange Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°.

α.β-Dichlor-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure, Äthyläther-α.β-dichlor-hydro-o-cumarsäure $C_{11}H_{12}O_3Cl_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt eine Lösung von Äthyläthercumarinsäure (S. 292) in CS_2 zu einer Lösung der berechneten Menge von Chlor in CCl_4 und läßt im Dunkeln stehen (MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 578). — Krystalle (aus Ligroin). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, etwas löslich in Ligroin, CS_2.

β-[x-Brom-2-oxy-phenyl]-propionsäure, eso-Brom-hydro-o-cumarsäure[1]) $C_9H_9O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton entsteht aus Hydrocumarin (Syst. No. 2463) und 1 Mol. Brom in CS_2 in der Kälte; es wird bei längerem Kochen mit Wasser zur Säure aufgespalten (FITTIG, HOCHSTETTER, *A.* **226**, 362). — Diamantglänzende, rechtwinklige Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 141—142°, dabei in das Lacton übergehend. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und in warmem Chloroform.

β-[x.x-Dibrom-2-oxy-phenyl]-propionsäure, eso-Dibrom-hydro-o-cumarsäure $C_9H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Übergießen von Hydro-o-cumarsäure mit Brom (ZWENGER, *A. Spl.* **5**, 116). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 115°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — $Ba(C_9H_7O_3Br_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol.

α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure, Methyläther-α.β-dibrom-hydro-o-cumarsäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyläthercumarsäure (S. 289) oder Methyläthercumarinsäure (S. 292) und Brom in CS_2 (PERKIN, *Soc.* **39**, 420; FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 160). — Krystalle (aus Chloroform). F: 162° (Zers.) (F., E.), 170° (WERNER, SCHORNDORFF, *B.* **39**, 29). Die gesättigte Chloroformlösung enthält bei 17° in 100 Tln. 2,65 Tle. Säure (F., E.). — Von 50%/₀iger wäßr. Kalilauge wird 1 Mol. HBr abgespalten (P.). Beim Erhitzen mit Methylalkohol + HCl entsteht α-Brom-β-methoxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure-methylester; analog verläuft die Reaktion mit Äthylalkohol und mit Isopropylalkohol (W., SCH.). Beim Erwärmen mit Phenol bildet sich 3-[4-Oxy-phenyl]-cumaran $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH \cdot C_6H_4 \cdot OH}{O}>CH_2$ (Syst. No. 2388) (W., SCH.).

α.β-Dibrom-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure, Äthyläther-α.β-dibrom-hydro-o-cumarsäure $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthyläthercumarsäure (S. 290) oder Äthyläthercumarinsäure (S. 292) und Brom in CS_2 (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 158; MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 564). — Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 156—162° (FITTIG, CLAUS, *A.* **269**, 3), 156° (M., L.). Die gesättigte Lösung in CS_2 enthält bei 18° in 100 Tln. 1,026 Tle. Säure (F., E.). Löst sich in 17,4 Tln. Chloroform oder 75,6 Tln. CS_2 (M., L.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser wesentlich in β-Brom-o-äthoxy-styrol (Bd. VI, S. 561), CO_2 und HBr (F., C.). Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht [2-Äthoxy-phenyl]-propiolsäure (Syst. No. 1087) (F., C.; M., L.).

α.β-Dibrom-β-[2-(carboxy-methoxy)-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-hydro-o-cumarsäure-O-essigsäure, 2-[α.β-Dibrom-β-carboxy-äthyl]-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{10}O_5Br_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cumarsäure-O-essigsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (S. 291) und Bromdampf (RÖSSING, *B.* **17**, 2998). — Nadeln (aus Wasser). F: 219—220°. Schwer löslich in heißem Wasser, in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure-methylester, Methyläther-α.β-dibrom-hydro-o-cumarsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Ist in 2 diastereoisomeren Formen bekannt.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Beim Versetzen von Methyläthercumarsäure-methylester (S. 291) mit Brom (beide gelöst in CS_2), neben zweimal soviel des stereoisomeren Methylesters; umgekehrt gibt Methyläthercumarinsäure-methylester (S. 293) mit Brom nur wenig des bei 68° schmelzenden Methylesters und hauptsächlich den bei 125° schmelzenden Methylester (PERKIN, *Soc.* **39**, 424, 426). — Durchsichtige Krystalle (aus CS_2). F: 125°. Mäßig löslich in siedendem Ligroin. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt in siedendem Alkohol. — Gibt mit alkoh. Kali in der Kälte Methyläther-α oder β-brom-cumarsäure (S. 293).

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* s. bei der hochschmelzenden Form. — Krystalle (aus Benzin). F: 68°; leicht löslich in Alkohol, äußerst leicht in CS_2 (PERKIN, *Soc.* **39**, 424, 425). — Verhält sich gegen alkoh. Kali wie der Methylester vom Schmelzpunkt 125° (P.).

α.β-Dibrom-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester, Äthyläther-α.β-dibrom-hydro-o-cumarsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_3Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyläthercumarsäure-äthylester (S. 291) oder Äthyläthercumarinsäure-äthylester (S. 293) und Brom in CS_2 (PERKIN, *Soc.* **39**, 427). — Prismen (aus Benzin). F: 78°. — Wird von kalter alkoh. Kalilauge in Äthyläther-α oder β-brom-cumarsäure (S. 293) übergeführt.

α.β-Dibrom-β-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure, Methyläther-x.α.β-tribrom-hydro-o-cumarsäure $C_{10}H_9O_3Br_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei der

---

[1]) Aus der Arbeit von LASCH (*M.* **34**, 1662), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist, geht hervor, daß dieses Derivat als β-[5-Brom-2-oxy-phenyl]-propionsäure anzusehen ist.

Einw. von Bromdämpfen auf Methylläthercumarsäure oder Methyläthercumarinsäure in der Kälte (PERKIN, *Soc.* **39**, 417). — Krystallkörner (aus Benzol). Schmilzt bei 185—188° unter Zersetzung. 100 Tle. Chloroform lösen 0,42 Tle. Substanz. Mäßig löslich in heißem Benzol, sehr wenig in kaltem und in Äther. — Wird von siedender Natriumacetatlösung unter Bildung von eso-Brom-2-[β-brom-vinyl]-anisol (Bd. VI, S. 561) zerlegt. Mit konz. Kalilauge entsteht bei 100° [x-Brom-2-methoxy-phenyl]-propiolsäure (Syst. No. 1087).

α.β-Dibrom-β-[x-brom-2-äthoxy-phenyl]-propionsäure, Äthyläther-x.α.β-tribrom-hydro-o-cumarsäure $C_{11}H_{11}O_3Br_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht, wenn eine Lösung von reiner Äthyläthercumarinsäure (S. 292) in Chloroform mit einer Lösung von 4 At.-Gew. Brom in Chloroform versetzt und das Gemisch mehrere Tage lang im Dunkeln stehen gelassen wird (MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 577). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin), F: 182—183°. Sehr leicht löslich in Aceton und Alkohol, löslich in siedendem Toluol, schwer löslich in Chloroform, sehr wenig in Ligroin.

α.β-Dibrom-β-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure, Methyläther-x.x.α.β-tetrabrom-hydro-o-cumarsäure $C_{10}H_8O_3Br_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α.β-Dibrom-β-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 243) mit Bromdämpfen (PERKIN, *Soc.* **39**, 420). — Krystalle (aus Benzol). F: 200—202°.

α.β-Dibrom-β-[x.x-dibrom-2-äthoxy-phenyl]-propionsäure, Äthyläther-x.x.α.β-tetrabrom-hydro-o-cumarsäure $C_{11}H_{10}O_3Br_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. überschüssiger Bromdämpfe auf Äthyläthercumarsäure (S. 290) (MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 575). — Platten (aus Toluol + Ligroin). F: 183—184° (geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, leicht in heißem Benzol, Chloroform, etwas löslich in heißem Ligroin.

β-[3.5-Dinitro-2-oxy-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dinitro-hydro-o-cumarsäure $C_9H_8O_7N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Aufkochen von Hydro-o-cumarsäure mit nicht zuviel konz. Salpetersäure (ZWENGER, *A. Spl.* **5**, 118; VAN DORP, *R.* **23**, 316). Aus 6.8-Dinitro-2-oxo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3183) durch Kochen mit Kali (v. D., *R.* **23**, 315). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 162,5—163° (korr.) (v. D.). Sehr leicht löslich in Alkohol (v. D.). Wenig löslich in kaltem Wasser (Zw.). — $Ag_2C_9H_6O_7N_2$. Gelbroter krystallinischer Niederschlag (Zw.). — $BaC_9H_6O_7N_2 + H_2O$. Zinnoberroter Niederschlag (Zw.).

2. ***β-[3-Oxy-phenyl]-propionsäure, 3-Oxy-hydrozimtsäure, Hydro-m-cumarsäure*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Hydro-m-cumarsäure" abgeleiteten Namen. — *B.* Beim Behandeln von m-Cumarsäure (S. 294) mit Natriumamalgam (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2050). Entsteht beim vorsichtigen Schmelzen des Natriumsalzes der Hydrozimtsäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1585a) mit Kali (BRAUNSTEIN, Inaug.-Dissertat. [Zürich 1876], S. 33; *B.* **15**, 2051; GÖHRING, *C.* **1877**, 794). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). Monoklin prismatisch (BÖMER, *C.* **1899** II, 245; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 579). F: 111°; unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich (T., L.). Änderung der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration"): THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 753.

(Formel: β α $CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ am Benzolring, Stellung 1; OH in Stellung 3)

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Methyläther-m-cumarsäure (S. 295) in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2052). — Nadeln. F: 51°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln.

β-Brom-β-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, Methyläther-β-brom-6-nitro-hydro-m-cumarsäure $C_{10}H_{10}O_5NBr = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 10 g Methyläther-6-nitro-m-cumarsäure mit 40 ccm Eisessig, der vorher bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt wurde, im Druckrohr auf 100° bis zur Auflösung und kühlt dann rasch ab (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 174). — Nadeln oder Tafeln (aus $CHCl_3$). Rhombisch (?). F: 162—163°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin. — Liefert mit wenig alkoh. Ammoniak das Lacton (Syst. No. 2510), mit überschüssigem Ammoniak das Amid (Syst. No. 1107) der β-Oxy-β-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-propionsäure.

3. ***β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-hydrozimtsäure, Hydro-p-cumarsäure, Phloretinsäure*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Hydro-p-cumarsäure" abgeleiteten Namen. — Zur Identität der früher als Phloretinsäure und als Hydro-p-cumarsäure unterschiedenen Säuren vgl. BOUGAULT, *C. r.* **131**, 43; *A. ch.* [7] **25**, 507, 537.

(Formel: β α $CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ am Benzolring, Stellung 1; OH in Stellung 4)

V. Im normalen Menschenharn (BAUMANN, *B.* **13**, 281; *H.* **4**, 308). Im Eiter einer jauchigen Peritonitis (BAU., *H.* **4**, 307). — *B.* Beim Kochen von Phloretin (Bd. VIII, S. 498) mit Kalilauge (D: 1,2), neben Phloroglucin (SCHIFF, *G.* **4**, 188; *A.* **172**, 357; vgl. HLASIWETZ, *J. pr.* [1] **67**, 106; *A.* **96**, 119; ferner ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **104**, 398; TRINIUS, *A.* **227**, 271; SCHIFF, *G.* **15**, 371; *A.* **229**, 371). Beim Kochen von p-Cumarsäure in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (HL., *A.* **142**, 358). Man behandelt das Hydrochlorid der 4-Amino-hydrozimtsäure (Syst. No. 1905) in Alkohol mit salpetriger Säure und kocht das trockne Diazoniumsalz mit viel Wasser (BUCHANAN, GLASER, *Z.* **1869**, 196; *J.* **1869**, 581). Bei der Fäulnis von Tyrosin in Gegenwart von Pankreas (BAUMANN, *B.* **12**, 1451; **13**, 279; *H.* **4**, 318). Bei der Fäulnis von Fleisch (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, *B.* **13**, 190). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung des $ZnCl_2$-Doppelsalzes der 4-Amino-hydrozimtsäure in verd. Schwefelsäure allmählich mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$, leitet dann Luft durch die Lösung und erhitzt erst vorsichtig auf dem Wasserbade, dann stärker auf freier Flamme; man dampft die Lösung auf $^1/_3$ des Volumens ein und schüttelt mit Äther aus. Die äther. Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert (STÖHR, *A.* **225**, 60).

Säulen (aus Äther). Monoklin prismatisch (GRAILICH, *A.* **102**, 147; HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 396; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 595). F: 128—129° (STÖHR, *A.* **225**, 62), 128—130° (HLASIWETZ, *J. pr.* [1] **67**, 110), 129° (ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **104**, 399; TRINIUS, *A.* **227**, 270). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, wenig in kaltem Wasser (STÖHR), unlöslich in CS_2 (TR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,73 \times 10^{-5}$ bezw. $2,03 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 273). Nach SCHIFF, *G.* **15**, 371; *A.* **229**, 372 (vgl. auch ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **104**, 399) gibt die reine Säure mit $FeCl_3$ keine Färbung. Bleizucker erzeugt keine Fällung (HL., *A.* **142**, 358). — Beim Erwärmen mit MILLONS Reagens erhält man eine tiefrote Färbung (BAU., *B.* **12**, 1452; STÖHR). Zerfällt beim Schmelzen mit 8—10 Tln. Natron oder Kali in 4-Oxy-benzoesäure, Essigsäure und Phenol (BARTH, *A.* **152**, 96; BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1259). Destillation des Bariumsalzes mit Kalk: HLASIWETZ, *A.* **102**, 166; *J. pr.* [1] **72**, 417; OLIVERI, *G.* **13**, 264. Beim Erwärmen der Säure mit $POCl_3$ entsteht Triphloretid (s. u.) (SCHIFF, *G.* **4**, 189; *A.* **172**, 359). Einw. von PCl_5: HL., *A.* **102**, 166; *J. pr.* [1] **72**, 416. — Hydro-p-cumarsäure, an Kaninchen und Hunde verabreicht, geht größtenteils als 4-Oxy-benzoesäure in den Harn über (E. SALKOWSKI, H. SALK., *H.* **7**, 174). Nach Verabreichung an Menschen erscheint im Harn 4-Oxy-hippursäure (S. 164) (SCHOTTEN, *H.* **7**, 26). Hydro-p-cumarsäure gibt bei der Fäulnis durch Pankreas Phenol, p-Kresol und 4-Oxy-phenylessigsäure $C_8H_8O_3$ (BAUMANN, *H.* **4**, 312). Fäulnis des hydro-p-cumarsauren Ammoniums durch Kloakenschlamm: BAU., *H.* **4**, 319.

$NaC_9H_9O_3$ (bei 100°). Prismen (HLASIWETZ, *J. pr.* [1] **67**, 112; **72**, 400). — $KC_9H_9O_3$ (bei 100°). Blätter (HL., *J. pr.* [1] **67**, 111; **72**, 400). — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Prismen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther (HL., *J. pr.* [1] **72**, 401). Siedendes Wasser zersetzt unter Bildung von CuO (BAUMANN, *H.* **4**, 306). — $CuC_9H_8O_3 + {}^1/_2H_2O$ (bei 120°). Blaugrüne Flitter, die sich nicht in Alkohol und Äther und nur wenig in siedendem Wasser lösen (HL., *J. pr.* [1] **72**, 403; *A.* **102**, 150). — $AgC_9H_9O_3$. Sehr lichtempfindliche Nadeln (HL., *J. pr.* [1] **67**, 113; **72**, 401; *A.* **142**, 359). Ziemlich leicht löslich in Wasser (STÖHR, *A.* **225**, 64). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (bei 100°). Gut ausgebildete, flache Prismen (HL., *J. pr.* [1] **67**, 112; **72**, 401). Sehr leicht löslich in Wasser (ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **104**, 400). — $BaC_9H_8O_3 + 2^1/_2H_2O$. Warzen (aus siedendem Wasser). Hält bei 160° noch $^1/_2H_2O$ zurück (HL., *J. pr.* [1] **72**, 402; *A.* **102**, 149). — $Zn(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Tafeln und Blättchen. Löslich in 130 Tln. kaltem Wasser (BAUMANN, *H.* **4**, 305; vgl. HL., *J. pr.* [1] **67**, 113; **72**, 401). — $PbC_9H_8O_3 + {}^1/_2H_2O$ (?) (bei 120°). Voluminöser Niederschlag. Zersetzt sich beim Waschen (HL., *J. pr.* [1] **72**, 403; *A.* **102**, 151). — Hydro-p-cumarsaurer Harnstoff $CH_4ON_2 + 2C_9H_{10}O_3$. Breite Blätter (HLASIWETZ, *J. pr.* [1] **69**, 107; *J.* **1856**, 699).

Triphloretid $C_{27}H_{26}O_7$(?). *B.* Beim Erwärmen von Hydro-p-cumarsäure (Phloretinsäure) mit Phosphoroxychlorid (SCHIFF, *G.* **4**, 189; *A.* **172**, 358). — Feine Blättchen (aus Eisessig). Kaum löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Geht beim Erwärmen mit Ätzkali in Phloretinsäure über.

β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure, Methyläther-hydro-p-cumarsäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 0,5 g Hydro-p-cumarsäure, 1 g NaOH, 2 g CH_3I und 10 ccm Methylalkohol bei Wasserbadtemperatur (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 43; *A. ch.* [7] **25**, 505). Beim Erwärmen von Methyläther-hydro-p-cumarsäure-methylester (S. 246) mit wäßr. Lauge (KÖRNER, CORBETTA, *B.* **7**, 1733; *G.* **5**, 3; BOU.). Durch Oxydation des 4-Methoxy-hydrozimtaldehyds (Bd. VIII, S. 108) mittels Ag_2O in alkal. Lösung (DAUFRESNE, *C. r.* **145**, 876; *Bl.* [4] **3**, 326; *A. ch.* [8] **13**, 423). Durch Behandeln von Methyläther-p-cumarsäure (S. 298) in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **31**, 411; *J.* **1877**, 792). — *Darst.* Man kondensiert Anisaldehyd (100 g) und Essigester (245 g) mit Natrium (24,5 g), verseift nach 1 Stde. das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischem Kali (102 g KOH) und reduziert nach Abtreibung des Alkohols mit $2^1/_2$%igem Natriumamalgam (3 kg) (BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1723). — Große spießige Krystalle (aus Alkohol), federartige Krystalle (aus kochendem

Wasser). F: 101° (P.; Bou.), 101,5 bezw. 102° (EIGEL, *B.* **20**, 2532), 103,5° (K., C.), 104° (BA., W.). Sublimiert leicht auf dem Wasserbade (K., C.). Löslich in 900 Tln. Wasser von 25°, viel leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Äther (K., C.). — Wird von Chromsäuregemisch glatt zu Anissäure oxydiert (K., C.). — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Kleine Nadeln (aus heißem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser (EIGEL). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Würfel (EIGEL). Breite dünne Blättchen mit Diamantglanz (K., C.).

β-[4-Äthoxy-phenyl]-propionsäure, Äthyläther-hydro-p-cumarsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 0,5 g Hydro-p-cumarsäure, 1 g NaOH, 2 g C_2H_5Br und 10 ccm Alkohol durch 2-stdg. Erhitzen auf 115—120° im Druckrohr (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 44; *A. ch.* [7] **25**, 505; vgl. KÖRNER, CORBETTA, *B.* **7**, 1734; *G.* **5**, 4). — Cholesterinartige Schuppen (aus Wasser). F: 106,5° (K., C.), 104° (B.).

β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure-methylester, Methyläther-hydro-p-cumarsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 g Hydro-p-cumarsäure, 0,5 g NaOH, 4 g CH_3I und 10 ccm Methylalkohol durch 2-stdg. Erhitzen im Druckrohre auf 120° (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 44; *A. ch.* [7] **25**, 506; vgl. KÖRNER, CORBETTA, *B.* **7**, 1732; *G.* **5**, 2; EIGEL, *B.* **20**, 2533). — Blättchen (aus siedendem Wasser) (B.). F: 38° (K., C.; EI.; B.). Kp: 265—270° (EI.), 278° (K., C.).

β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure-äthylester, Hydro-p-cumarsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus hydro-p-cumarsaurem Kalium, Äthyljodid und etwas Alkohol bei 100° im Druckrohr (HLASIWETZ, *A.* **102**, 151; *J. pr.* [1] **72**, 404). — Dickflüssig[1]). Siedet oberhalb 265° (HL.). Refraktion: GRAILICH, *A.* **102**, 153; *J. pr.* [1] **72**, 405. Besitzt schwachen Geruch und kratzenden Geschmack (HL.).

β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure-isoamylester, Hydro-p-cumarsäure-isoamylester $C_{14}H_{20}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus hydro-p-cumarsaurem Kalium, Isoamyljodid und etwas Alkohol bei 100° (HL., *A.* **102**, 154; *J. pr.* [1] **72**, 407). — Sehr dickflüssig. Siedet oberhalb 290°.

β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure-chlorid, Methyläther-hydro-p-cumarsäure-chlorid $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure und PCl_5 in Chloroform (BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1724). — Kp_{15}: 161—165°.

β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure-amid, Hydro-p-cumarsäure-amid $C_9H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydro-p-cumarsäure-äthylester und konz. Ammoniak (HLASIWETZ, *A.* **102**, 162; *J. pr.* [1] **72**, 415). — Kurze feine Prismen (aus Wasser). F: 110—115°[2]). Löslich in Alkohol und Äther.

β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure-amid, Methyläther-hydro-p-cumarsäure-amid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die äther. Lösung von β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure-chlorid (BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1724). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. — Liefert mit Brom und Natronlauge bei höchstens 55° β-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin (Syst. No. 1855).

β-[3.5-Dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dibrom-hydro-p-cumarsäure $C_9H_8O_3Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hydro-p-cumarsäure und Brom bei gewöhnlicher Temperatur in CS_2 (STÖHR, *A.* **225**, 65), in Wasser (ST.), in KBr-Lösung (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 43; *A. ch.* [7] **25**, 503; vgl. auch HLASIWETZ, *A.* **102**, 161; *J. pr.* [1] **72**, 413). Aus α.β-Dibrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure durch Reduktion mit HI in siedendem Eisessig (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 226). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 107—108° (ST.), 108—109° (B.), 114° (Z., L.). Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig (ST.), leicht löslich in Äther und Chloroform (B.). — $NH_4C_9H_7O_3Br_2$. Nadeln (ST.). — $AgC_9H_7O_3Br_2$. Amorph (ST.). — $Ba(C_9H_7O_3Br_2)_2$ (bei 120°). Prismen (HL.).

Methylester $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzin). F: 55° (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 226).

α.β-Dibrom-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, Methyläther-α.β-dibrom-hydro-p-cumarsäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der Lösung von 1 Tl. Brom und 1,1 Tl. Methyläther-p-cumarsäure in $CHCl_3$ (EIGEL, *B.* **20**, 2536). — Krystalle. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 149°, bei langsamem Erhitzen bei 168°, unter Zersetzung. — Wäßr. Kalilauge bewirkt Spaltung in HBr, CO_2 und β-Brom-p-methoxy-styrol (Bd. VI, S. 562).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben E. FISCHER, NOURI (*B.* **50**, 614) diesen Ester krystallisiert erhalten F: 43—44° (korr.).

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches finden E. FISCHER, NOURI (*B.* **50**, 615) den Schmelzpunkt des Amids bei 127—128° (korr.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Methyläther-p-cumarsäure-methylester in $CHCl_3$ (VALENTINI, *G.* **16**, 424; EIGEL, *B.* **20**, 2537). — Krystalle. F: 118° (V.; EI.). Ziemlich leicht löslich in Äther und Chloroform (EI.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläther-p-cumarsäure-äthylester und Brom in Äther (REYCHLER, *Bl.* [3] 17, 512). — Prismatische Krystalle. F: 114°. — Kochen mit alkoh. Kali führt zu 4-Methoxy-phenylpropiolsäure.

α.β-Dibrom-β-[2 oder 3-brom-4-methoxy-phenyl]-propionsäure, Methyläther-2.α.β- oder 3.α.β-tribrom-hydro-p-cumarsäure $C_{10}H_9O_3Br_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt zu einem erwärmten Gemisch von Methyläther-p-cumarsäure und Chloroform so lange Brom, gelöst in Chloroform, bis keine Entfärbung mehr eintritt (EIGEL, *B.* **20**, 2538). — Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 162°. — Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Kalilauge bewirkt Spaltung in CO_2, HBr und 2 oder 3-Brom-4-methoxy-phenylacetylen (Bd. VI, S. 587).

α.β-Dibrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure, 3.5.α.β-Tetrabrom-hydro-p-cumarsäure $C_9H_6O_3Br_4 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* 10 g 4-Oxy-zimtsäure in 70 ccm Eisessig werden unter Kühlung mit 15 ccm Brom versetzt und nach der Einw. kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 225). — Weiße Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 191°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Eisessig, schwer in Benzol, sehr wenig in Benzin. — Gibt bei der Reduktion mit HI in siedendem Eisessig 3.5-Dibrom-hydro-p-cumarsäure. Beim Erhitzen mit Methylalkohol entsteht α-Brom-β-methoxy-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure-methylester (Syst. No. 1107). Beim Kochen mit Äthylalkohol bildet sich α-Brom-β-äthoxy-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure. Alkoh. Kali erzeugt 3.5.β-Tribrom-4-oxy-styrol (Bd. VI, S. 562), ebenso wäßr. Aceton und Essigsäure + Natriumacetat.

β-[3.5-Dijod-4-oxy-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dijod-hydro-p-cumarsäure $C_9H_8O_3I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 0,5 g Hydro-p-cumarsäure in 25 ccm Wasser, setzt 2 ccm Natronlauge und überschüssige Jod-Jodkalium-Lösung hinzu und fällt nach 1/4 Stde. durch konz. Natriumdisulfitlösung (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 43; *A. ch.* [7] **25**, 503). — Nadeln. F: 162°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

β-[3-Nitro-4-oxy-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-hydro-p-cumarsäure $C_9H_9O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von gepulverter Hydro-p-cumarsäure bei höchstens 10° in ein Gemisch aus 8 Tln. reiner Salpetersäure (D: 1,4) und 1—2 Tln. Wasser (STÖHR, *A.* **225**, 92; BOUGAULT, *C. r.* **131**, 43; *A. ch.* [7] **25**, 504). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 90° (B.), 90,5° (ST.). Schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol (ST.).

Methylester $C_{10}H_{11}O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 64° (ST., *A.* **225**, 93).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 38° (ST., *A.* **225**, 93).

α.β-Dibrom-β-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-propionsäure, α.β-Dibrom-3-nitro-hydro-p-cumarsäure $C_9H_7O_5NBr_2 = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von 3-Nitro-p-cumarsäure mit Brom (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 375). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 70—72°.

Methyläthersäure $C_{10}H_9O_5NBr_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von in Äther suspendierter Methyläther-3-nitro-p-cumarsäure mit äther. Bromlösung (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 376). — Blättchen (aus Alkohol). F: 178°. — Wäßr. Kalilauge entzieht 1 Mol. HBr, alkoh. Kali 2 Mol. HBr.

β-[3.5-Dinitro-4-oxy-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure $C_9H_8O_7N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt 1 Tl. Hydro-p-cumarsäure in 10 Tle. gekühlte Salpetersäure (D: 1,4) ein, fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus 100 Tln. siedenden Wassers um (STÖHR, *A.* **225**, 68; vgl. auch HLASIWETZ, *A.* **102**, 160; *J. pr.* [1] **72**, 412). — Kammförmig gezahnte oder farnkrautähnliche gelbe Blätter (aus Wasser). Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 396; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 580). F: 137,5°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig (ST.). — Wird beim Erwärmen mit *Zinn* und Salzsäure in die (nicht isolierte) Diamino-hydro-p-cumarsäure umgewandelt (ST.). — $NH_4C_9H_7O_7N_2$. Das gelbrote Diammoniumsalz verliert im Exciccator oder an der Luft 1 Mol. NH_3 und geht in das einbasische Salz über, das aus wäßr. Alkohol in rotgelben Nadeln krystallisiert und bei 230° unter Zersetzung schmilzt (ST.). Sehr leicht löslich in Wasser (ST.). — $(NH_4)_2C_9H_6O_7N_2$. Wird durch Fällen einer alkoh. Lösung der Säure mit NH_3 in gelbroten Flocken erhalten. Fast unlöslich in Äther (ST.). — $K_2C_9H_6O_7N_2$ (bei 120°). Tieforangerote Prismen (aus verd.

Alkohol) (HL.). — $AgC_9H_7O_7N_2$. Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisiert daraus in rotgelben Nadeln (ST.). — $Ag_2C_9H_6O_7N_2$. Dunkelrote Nadeln; in Wasser schwerer löslich als das primäre Salz (ST.). — $BaC_9H_6O_7N_2$ (bei 120°). Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (HL.).

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_7N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester dieser Säure (s. u.) entsteht aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäuremethylesters und CH_3I; man verseift ihn durch Erhitzen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure; die freie Methyläthersäure fällt man durch Zusatz von Wasser (STÖHR, *A.* **225**, 75, 80, 82). — Blätter (aus wäßr. Alkohol). F: 124°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Chromsäuremischung 3.5-Dinitro-anissäure. Erhitzt man die Säure mit alkoh. oder wäßr. Ammoniak 1 Stde. im Druckrohr auf 100°, so erhält man das Ammoniumsalz der 3.5-Dinitro-4-amino-hydrozimtsäure (Syst. No. 1905).

Äthyläthersäure $C_{11}H_{12}O_7N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester dieser Säure entsteht beim Übergießen des Disilbersalzes der 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure mit C_2H_5I, ferner aus dem Silbersalz des Äthylesters der 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure und C_2H_5I; man verseift ihn mit Schwefelsäure in Essigsäure, wie bei der Methyläthersäure (STÖHR, *A.* **225**, 75, 82, 83). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 126°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. — Beim Erhitzen mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht 3.5-Dinitro-4-amino-hydrozimtsäure.

Methylester $C_{10}H_{10}O_7N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Monosilbersalz der 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure und CH_3I oder aus der Säure mit $CH_3\cdot OH +$ HCl (STÖHR, *A.* **225**, 72, 75). — Farblose Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind gelb. Zerlegt Carbonate. — $AgC_{10}H_9O_7N_2$. Zinnoberrote Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Methylester der Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_7N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. bei der Methyläthersäure (STÖHR, *A.* **225**, 80). — Farblose Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 53°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht der Methylester der 3.5-Dinitro-4-amino-hydrozimtsäure; bei Anwendung von wäßr. Ammoniak entsteht daneben das Ammoniumsalz dieser Säure.

Methylester der Äthyläthersäure $C_{12}H_{14}O_7N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Methylesters der 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure und C_2H_5I (STÖHR, *A.* **225**, 81). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 36°.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_7N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure, Alkohol und HCl (STÖHR, *A.* **225**, 76). — Citronengelbe, stark glänzende Blätter oder sechsseitige dünne Tafeln (aus Alkohol). F: 74—75°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. — $AgC_{11}H_{11}O_7N_2$. Dunkelrote Nadeln.

Äthylester der Methyläthersäure $C_{12}H_{14}O_7N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure-äthylesters und CH_3I (ST., *A.* **225**, 80). — Farblose Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 71°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Äthylester der Äthyläthersäure $C_{13}H_{16}O_7N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Disilbersalz der 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure oder dem Silbersalz von deren Äthylester und C_2H_5I (STÖHR, *A.* **225**, 75, 82). — Glänzende flache Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 49—50°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4. ***β-Oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Phenyl-hydracrylsäure, β-Oxy-hydrozimtsäure,*** β-Phenyl-β-milchsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Vgl. auch No. 6, S. 258.

a) ***Linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach subcutaner Injektion von β-phenylpropionsaurem Natrium (DAKIN, *C.* **1908** II, 965; **1909** II, 638; *B. Ph. P.* **11**, 405). Im Harn von Hunden und Katzen nach subcutaner Injektion von zimtsaurem Ammonium (D., *C.* **1909** I, 1428; **1909** II, 639). Bei der Reduktion von linksdrehender α-Brom-β-oxy-β-phenylpropionsäure mit Natriumamalgam (ERLENMEYER jun., HILGENDORFF, *Bio. Z.* **35**, 135). — Krystallinisch. — Beim Erwärmen mit mäßig konz. Salzsäure entsteht Zimtsäure (ER., HI.). Wird nach subcutaner Injektion im Harn teils unverändert, teils als Phenacetursäure ausgeschieden (D., *C.* **1908** II, 1885).

Linksdrehende α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure[1]) $C_9H_9O_3Br = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Säure (S. 251) mit Cinchonin

[1]) Nach dem Literatur Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] sind sämtliche möglichen stereoisomeren Formen der α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (2 inaktive, 4 aktive) von BERNER, RIIBER (*B.* **54**, 1945) dargestellt und in ihren genetischen Beziehungen untersucht worden.

(ERLENMEYER jun., MOEBES, *B.* **32**, 2375). — Wurde nicht in optisch reinem Zustande erhalten. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (ER., HILGENDORFF, *Bio. Z.* **35**, 135).

b) ***Rechtsdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von rechtsdrehender α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure mit Natriumamalgam (ERLENMEYER jun., HILGENDORFF, *Bio. Z.* **35**, 135). — Krystalle. F: 116°. $[\alpha]_D$: +19° (ER., *B.* **39**, 790). — Beim Erwärmen mit mäßig konz. Salzsäure entsteht Zimtsäure (ER., HI.).

Rechtsdrehende α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inaktiven Säure durch Spaltung mittels Strychnins (ERLENMEYER jun., *B.* **39**, 789). — F: 116°. $[\alpha]_D$: +26,11°. — Mit Natronlauge entsteht das linksdrehende phenylglycidsaure Natrium $O\langle{CH \cdot C_6H_5 \atop CH \cdot CO_2Na}$ (Syst. No. 2576).

Rechtsdrehende α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure[1]) $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Säure (S. 251) mit Cinchonin (ERLENMEYER jun., MOEBES, *B.* **32**, 2375) oder Strychnin (ER., *B.* **39**, 790). — Krystalle (aus $CHCl_3$). F: 118° (ER.), 119—120° (ER., M.). $[\alpha]_D$: +21,46° (2,4 g in 100 ccm Alkohol) (ER., M.), $[\alpha]_D$: +22,6° (ER.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam rechtsdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (ER., HILGENDORFF, *Bio. Z.* **35**, 135). Natronlauge erzeugt linksdrehendes phenylglycidsaures Natrium $O\langle{CH \cdot C_6H_5 \atop CH \cdot CO_2Na}$ (ER., *A.* **271**, 160). — Cinchoninsalz s. Syst. No. 4799.

Rechtsdrehende α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_9H_9O_3I = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHI \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inaktiven Säure mit Cinchonin (ERLENMEYER jun., *B.* **39**, 789). — F: 122°. $[\alpha]_D$: +17°. — Verhält sich gegen Natronlauge wie die analoge Chlor- und Bromverbindung.

c) ***Inaktive β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Vgl. auch No. 6, S. 258. — *B.* Man setzt Benzaldehyd mit Bromessigester und Zink in Gegenwart von CO_2 um, zersetzt das Produkt nach 2 Tagen mit sehr verd. Schwefelsäure und verseift den erhaltenen Ester mit Kalilauge (ANDRIJEWSKI, Ж. **40**, 1636; *C.* **1909** I, 847). Beim Kochen von β-Brom-β-phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 515) mit 10 Tln. Wasser, als Hauptprodukt neben anderen Produkten (FITTIG, BINDER, *A.* **195**, 138). Durch Behandeln von inakt. α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 250) in verd. wäßr. kalter Lösung mit Natriumamalgam (GLASER, *A.* **147**, 86). Aus inakt. α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 251) beim Behandeln mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung (STOCKMEIER, Inaug.-Dissertat. [Erlangen 1883], S. 23) oder mit Zink in Alkohol, neben Zimtsäure (ERLENMEYER jun., HILGENDORFF, *Bio. Z.* **35**, 140). Beim Schütteln von inakt. α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 252) mit 30 Tln. Wasser und überschüssigem Natriumamalgam unter Kühlung (ER. sen., *A.* **289**, 279). Beim Behandeln von Benzoylessigester, gelöst in 1 Mol.-Gew. Natronlauge, unter Kühlung mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **47**, 254). Beim Behandeln von β-Amino-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1905) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit unter Kühlung (POSNER, *B.* **38**, 2324). Aus β-Hydroxylamino-β-phenyl-orthopropionsäure-bishydroxylamid $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(NH \cdot OH)_2$ (Syst. No. 1939) in verd. Schwefelsäure mit $NaNO_2$ (PO., *B.* **40**, 227). Beim Behandeln von inakt. Phenylglycidsäureäthylester $O\langle{CH \cdot C_6H_5 \atop CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 2576) mit Natriumamalgam (PLÖCHL, *B.* **16**, 2823). — Prismen (aus Wasser). F: 92—93° (ER. jun., HI.), 93° (FI., BI.), 93—94° (GL.), 94° (ST.), 96° (PO., *B.* **36**, 4313). Sehr löslich in kaltem Wasser, mit kochendem Wasser in allen Verhältnissen mischbar (GL.). Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, sehr wenig in Benzol (PO., *B.* **36**, 4313), sehr wenig löslich in Petroläther (AN.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,0 \times 10^{-5}$ (FINDLAY, TURNER, OWEN, *Soc.* **95**, 941). — β-Oxy-β-phenyl-propionsäure zerfällt bei 180° in Zimtsäure und Wasser; bei höherem Erhitzen entsteht Styrol (GL.). Reagiert äußerst leicht mit konz. Salzsäure, HBr, HI unter Bildung von β-Halogen-β-phenyl-propionsäure (GL.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt rasch Spaltung in Wasser und Zimtsäure und kleine Mengen Styrol, CO_2 und Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$ (Bd. IX, S. 703) (ERLENMEYER sen., *B.* **13**, 304). Zimtsäure entsteht aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäure ferner beim Kochen mit verd. Salzsäure (BIILMANN, *B.* **43**, 577), beim Kochen mit Barytlösung (FITTIG, KAST, *A.* **206**, 27), desgleichen beim Behandeln mit Phosgen in Pyridin (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3643). Zimtsäure entsteht auch beim Kochen des β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylesters mit 20%iger Kalilauge (AN.). Bei der Elektrolyse einer

[1]) Vgl. die Fußnote S. 248.

verd. wäßr. Lösung des β-oxy-β-phenyl-propionsauren Kaliums entsteht Benzaldehyd (v. MILLER, HOFER, *B.* **27**, 469). — Geht im Organismus von Katzen und Hunden zum kleinen Teil in Acetophenon und Hippursäure über (DAKIN, *C.* **1909 II**, 639; vgl. auch KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 156).

$KC_9H_9O_3$. Feine Nadeln. Zerfließt an feuchter Luft (GLASER, *A.* **147**, 89). — $AgC_9H_9O_3$. Weißer Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen (GL.; ANDRIJEWSKI, Ж. **40**, 1637). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Warzen. Leicht löslich in Wasser (GL.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Zur Zusammensetzung vgl. POSNER, *B.* **38**, 2318. Warzen; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (FITTIG, KAST, *A.* **206**, 26). — $Zn(C_9H_9O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., K.).

Inakt. **β-Acetoxy-β-phenyl-propionsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(O.CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (FITTIG, SLOCUM, *A.* **227**, 59). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser). F: 100,5°. — Zerfällt oberhalb 200° glatt in Essigsäure und Zimtsäure; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erfolgt aber diese Spaltung bereits bei 115—120°. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Essigsäure und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure. — $AgC_{11}H_{11}O_4$. Niederschlag.

Inakt. **β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxy-β-phenyl-propionsäure beim Erhitzen mit absol. Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Chlorwasserstoff (FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **95**, 1009). — Kp_{9-10}: 135°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Verseifung mit Natron in 30%igem Alkohol: F., H.

Inakt. **β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-amid** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. rauchender Salzsäure auf das Nitril (s. u.) in der Kälte (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1129). Aus β-Brom-β-phenyl-propionsäure und konz. Ammoniak unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (DAKIN, *C.* **1909 II**, 641; vgl. FITTIG, POSEN, *A.* **195**, 144; POSNER, *B.* **38**, 2319). — Blättchen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (CALDERON, *Z. Kr.* **4**, 241; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 590; POSNER). F: 119—120° (G., E.), 120—121° (F., POSEN, *A.* **195**, 145; POSNER), 122—123° (D.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Äther und CS_2 (F., POSEN, *A.* **195**, 144). — Liefert beim Erwärmen mit 65%iger Schwefelsäure Zimtsäureamid (POSNER; vgl. F., POSEN, *A.* **200**, 98). Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Zimtsäure (F., POSEN, *A.* **195**, 145; G., E.). Geht im Körper der Katze bei subcutaner Injektion in linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure, Acetophenon und Hippursäure über (D.). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. In Wasser leicht lösliche Prismen (F., POSEN, *A.* **200**, 97).

Inakt. **N-[β-Oxy-β-phenyl-propionyl]-glycin** $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion des N-[α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionyl]-glycins (S. 252) mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung (DAKIN, *C.* **1909 I**, 654). — Nadeln (aus Wasser). F: 146—147°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Inakt. **β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril** $C_9H_9ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von ω-Cyan-acetophenon (Syst. No. 1290), gelöst in Kalilauge, mit Natriumamalgam (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1128). — Zähflüssiges Öl. — Wird in alkoh. Lösung von Natrium zu γ-Phenyl-propylamin reduziert. Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein Additionsprodukt $C_9H_{11}ONBr_2 = C_9H_9ON + 2HBr$ [Blätter; F: 116°; sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester]. Behandelt man das Nitril mit rauchender Salzsäure und löst das ausfallende Produkt in warmem Wasser, so erhält man β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-amid.

Inakt. **α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure**, α-Chlor-β-phenyl-β-milchsäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER sen., *B.* **12**, 1610; **13**, 304. Konfiguration: ERLENMEYER jun., *B.* **39**, 788. — *B.* Durch Einw. von nascenter unterchloriger Säure auf Zimtsäure, neben ω-Chlor-styrol; entsteht daher beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung von Natriumcinnamat und Natriumcarbonat (GLASER, *A.* **147**, 79), bei Einw. mit Chlor gesättigter Sodalösung auf Kaliumcinnamat (ER. sen., LIPP, *A.* **219**, 185). — Wasserfreie Prismen (aus Chloroform) (GL.); monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **7**, 278; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 586); F: 104° (GL., *A.* **147**, 82), 86° (ZIMMER, STIEGLITZ, *B.* **22**, 3140)[1]. Feine sechsseitige Blättchen (aus heißem Wasser) mit 1 Mol. H_2O (GL., *A.* **147**, 82); F: 70—80° (GL., *A.* **147**, 81), 56,5° (Z., ST.)[1]. Ziemlich löslich in kaltem

[1]) Zufolge neuerer Untersuchungen, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ausgeführt worden sind, ist die wasserfreie Verbindung dimorph. Die metastabile Form schmilzt bei 86° (RASSOW, BURMEISTER, *J. pr.* [2] **84**, 475), 94° (SMITH, *Ph. Ch.* **81**, 371), die stabile bei 102—103° (R., B.), 103° (SM.). Für das Monohydrat finden R., B. den Schmelzpunkt bei 56—57°, SM. bei 55,5°.

Wasser, in jedem Verhältnis in kochendem (GL., *A.* **147**, 81). — α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure ist sehr unbeständig (GL., *A.* **147**, 82). Wird in verd. wäßr. Lösung von Natriumamalgam zu β-Oxy-β-phenyl-propionsäure reduziert (GL., *A.* **147**, 86). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200—220° entsteht ω-Chlor-styrol (GL., *A.* **154**, 166; vgl. ER. sen., *B.* **12**, 1609). Destillation mit Sodalösung führt zu Phenylacetaldehyd und α.β-Dioxy-β-phenyl-propionsäure (ER. sen., LIPP). Beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Natron und Wasser entsteht phenylglycidsaures Natrium $O<\begin{matrix}CH\cdot C_6H_5\\ |\\ CH\cdot CO_2Na\end{matrix}$ (Syst. No. 2576) (ER. sen., LIPP; LIPP, *B.* **16**, 1286); phenylglycidsaure Salze entstehen aus α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure auch mit alkoh. Kali oder Natron oder Ammoniak schon in der Kälte, ebenso bei Einw. von $AgNO_3$ auf die schwach ammoniakalische Lösung (GL., *A.* **147**, 99). Liefert mit rauchender Salzsäure bei 40—50° α.β-Dichlor-β-phenyl-propionsäure (Zimtsäuredichlorid); gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei etwa 50° α-Chlor-β-brom-β-phenyl-propionsäure (GL., *A.* **147**, 91, 93; vgl. ER. sen., *A.* **289**, 260, 262). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat α-Chlor-zimtsäure (Bd. IX, S. 595) (FORRER, *B.* **16**, 854). Der Äthylester liefert bei der Einw. von Dimethylamin in Benzol je nach der Menge des Dimethylamins Phenylglycidsäureester, α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-dimethylamid, α-Dimethylamino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-dimethylamid (Syst. No. 1911); analog reagieren andere Amine (FOURNEAU, *Bl.* [4] **1**, 553). — $AgC_9H_8O_3Cl$. Mikroskopische Prismen. Äußerst leicht zersetzbar durch Licht und Wärme (GL., *A.* **147**, 83).

Methylamid $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester und Methylamin in Benzollösung, neben β-Oxy-α-methylamino-β-phenyl-propionsäure-methylamid (FOURNEAU, *Bl.* [4] **1**, 557). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 141°.

Dimethylamid $C_{11}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin in Benzollösung auf α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester, neben α-Dimethylamino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-dimethylamid und Phenylglycidsäure-äthylester (FOURNEAU, *Bl.* [4] **1**, 553). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 140°. Unlöslich in Äther und kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Säuren und Alkalien. — Sehr beständig gegen Alkalien. Geht bei der Einwirkung von Dimethylamin bei 130° in α-Dimethylamino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-dimethylamid (Syst. No. 1911) über.

Diäthylamid $C_{13}H_{18}O_2NCl = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester und Diäthylamin in Benzol, neben α-Diäthylamino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure-diäthylamid (F., *Bl.* [4] **1**, 557). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 149°.

Inakt. α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, α-Brom-β-phenyl-β-milchsäure $C_9H_9O_3Br = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CO_2H$[1]). Zur Konfiguration vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **39**, 788. — *B.* Durch Kochen von Zimtsäuredibromid mit Wasser, neben anderen Produkten (GLASER, *A.* **147**, 84; ERLENMEYER sen., *B.* **13**, 305). Durch Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung von Natriumcinnamat + Natriumcarbonat bei höchstens 4° (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 11). Durch längeres Kochen von N-[α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionyl]-glycin (S. 252) mit verd. Salzsäure bis zum Auftreten öliger Tropfen (DAKIN, *C.* **1909** I, 654). — Krystallisiert wasserfrei aus Chloroform in Prismen (GL.; ST.), und zwar monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **7**, 278; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 587) und schmilzt bei 125° (GL.; ST.). Bildet ein Hydrat mit 1 H_2O (ERL. sen., *B.* **13**, 310; ST.), das aus Chloroform unverändert umkrystallisiert werden kann (ST.). Das Monohydrat krystallisiert rhombisch bipyramidal (HAUSH., *Z. Kr.* **7**, 277; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 587), schmilzt unter Verlust des Krystallwassers bei 120—122° (GL.), 122,5° (HAUSH.) und verliert das Krystallwasser leicht an der Luft (ST.). Inakt. α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure ist leicht löslich in heißem Wasser und in siedendem Chloroform (GL.). Läßt sich aus heißem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren (PLÖCHL, MAYER, *B.* **30**, 1603). — Wird in schwach schwefelsaurer Lösung von Natriumamalgam zu β-Oxy-β-phenyl-propionsäure reduziert (ST.). Liefert beim Behandeln mit Zink und Alkohol zu gleichen Teilen Zimtsäure und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (ERL. jun., HILGENDORFF, *Bio. Z.* **35**, 140). α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure gibt beim Kochen mit Wasser Phenylacetaldehyd (ERL. sen., *B.* **13**, 306, 308). Beim Kochen mit 15 Tln. Wasser und $^1/_2$ Mol.-Gew. Soda entsteht Phenylacetaldehyd neben wenig α.β-Dioxy-β-phenyl-propionsäure (ERL. sen., LIPP, *A.* **219**, 179). Bringt man jedoch die Säure mit überschüssiger stärkerer Sodalösung zusammen (1 Tl. Krystallsoda + 5 Tle. Wasser), so scheidet sich phenylglycidsaures Natrium $O<\begin{matrix}CH\cdot C_6H_5\\ |\\ CH\cdot CO_2Na\end{matrix}$ (Syst. No. 2576) ab (ERL. sen., *B.* **13**, 308). Auch mit alkoh. Alkalien entstehen schon bei gewöhnlicher

[1]) Vgl. die Fußnote S. 248.

Temperatur phenylglycidsaure Salze (GL.). α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure liefert beim Erwärmen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionsäure (St.; Erl. sen., *A.* **289**, 262). Reagiert in gelinder Wärme mit rauchender Bromwasserstoffsäure, unter Bildung von α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäure (Zimtsäuredibromid) (Gl.). — $AgC_9H_8O_3Br$. Krystallpulver. Feine platte Nadeln. Zersetzt sich am Licht und bei gelinder Wärme (Glaser, *A.* **147**, 86).

Inakt. N-[α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionyl]-glycin $C_{11}H_{12}O_4NBr = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von N-[β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionyl]-glycin oder N-[α.β-Dibrom-β-phenyl-propionyl]-glycin mit Wasser (Dakin, *C.* **1909** I, 654). — Nadeln. F: 87—88°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Inakt. α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, α-Jod-β-phenyl-β-milchsäure $C_9H_9O_3I = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CHI\cdot CO_2H$. Konfiguration: Erlenmeyer jun., *B.* **39**, 788. — *B.* Aus β-Chlor-α-jod-β-phenyl-propionsäure und Wasser bei 70° oder der äquivalenten Menge KOH oder Na_2CO_3 in der Kälte (Er. sen., *A.* **289**, 272). Beim Eintragen der heißen Lösung von 1 Mol.-Gew. zimtsaurem Natrium in die auf 70° erwärmte wäßr. 5%ige Lösung von 1,5 Mol.-Gew. Chlorjodsalzsäure HCl_2I (Er. sen., *A.* **289**, 263, 276; vgl. Er. sen., Rosenhek, *B.* **19**, 2464). — Krystallisiert aus kaltem Wasser mit 1 H_2O (Er. sen.). Bildet wasserfreie Prismen (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 140—142° (Zers.) und ist löslich in ca. 200 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in CS_2, Chloroform, Äther, Alkohol und warmem Benzol, fast unlöslich in Ligroin (Er. sen.). — Wird in wäßr. Suspension von Natriumamalgam zu β-Oxy-β-phenyl-propionsäure reduziert (Er. sen.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entstehen Zimtsäure und Jod (Er. sen.). Liefert mit Wasser bei längerem Kochen oder beim Erhitzen im Druckrohr auf 100° Jod, Phenylacetaldehyd, Styrol und wenig Zimtsäure (Er. sen.). Beim Schütteln mit Sodalösung entsteht Phenylglycidsäure $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot C_6H_5}{CH\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2576) (Er. sen.). Mit Salzsäure von 38% entsteht die Verbindung $C_{18}H_{16}O_4ClI$ (s. u.) (Er. sen.).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_4ClI$ (vielleicht $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CHI\cdot CHCl\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$). *B.* Bei 5-stdg. Stehen von gepulverter α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propionsäure mit 15 Tln. Salzsäure von 38% (Er. sen., *A.* **289**, 282; vgl. Er. sen., Rosenhek, *B.* **19**, 2464). — Nädelchen (aus Benzol). F: 110—115° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Benzol, schwer in heißem Ligroin. — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in α-Jod-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, Zimtsäure und HCl. Mit Natriumamalgam entsteht β-Phenyl-propionsäure. KI-Lösung erzeugt Zimtsäure.

Inakt. α-Jod-β-methoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3I = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CHI\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht analog wie die Äthoxyverbindung (s. u.) (Erlenmeyer sen., *A.* **289**, 274). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 164—165° unter Rötung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Inakt. α-Jod-β-äthoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{11}H_{13}O_3I = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CHI\cdot CO_2H$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 2 g β-Chlor-α-jod-β-phenyl-propionsäure, gelöst in 5 ccm absol. Alkohol, mit 0,362 g Kali (E. sen., *A.* **289**, 273). — Nadeln (aus heißem Wasser) mit 1 H_2O. Schmilzt bei 138—139° unter Rötung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig, heißem Ligroin.

Inakt. β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[2-Nitro-phenyl]-β-milchsäure $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt eine Lösung der Verbindung von 2-Nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd und Acetaldehyd $C_9H_9O_4N + C_2H_4O$ (Bd. VIII, S. 108) in verd. Alkohol mit Ag_2O (Baeyer, Drewsen, *B.* **16**, 2206). β-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 522), zerfällt beim Eintragen in heiße Sodalösung in β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-styrol und 2-Nitro-zimtsäure (Einhorn, *B.* **16**, 2214). β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure entsteht ferner aus ihrem Lacton (Syst. No. 2463) durch Einw. von Alkalien (Ei., *B.* **16**, 2212). — *Darst.* Man kocht β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure-amid (S. 253) mit verd. Salzsäure (Einhorn, *B.* **17**, 2013). — Prismen (aus Äther). Tafeln (aus Wasser). F: 126° (B., D.; Ei., *B.* **16**, 2215). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B., D.). — Geht beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 190° in 2-Nitro-zimtsäure über (B., D.; Ei., *B.* **16**, 2215). Liefert mit HBr β-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (Ei., *B.* **16**, 2214). Wird von $FeSO_4 + NH_3$ in Oxydihydrocarbostyril $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)-CH_2}{NH\text{———}CO}$ (Syst. No. 3239) übergeführt (Ei., *B.* **17**, 2011). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt eine blaue Färbung auf (B., D.; Ei., *B.* **16**, 2215). — $Ba(C_9H_8O_5N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (Ei., *B.* **16**, 2215).

Methylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure durch Behandeln mit $CH_3\cdot OH + ZnCl_2$ bei 100—120° oder mit $CH_3\cdot OH + HCl$ (Einhorn, Prausnitz, *B.* **17**, 1660). — Krystalle (aus sehr verd. Methylalkohol). F: 50—51° (Ei., P.), 51° (Ei., *B.* **16**, 2214).

Amid $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. BASLER, *B.* 17, 1497; EINHORN, *B.* 17, 2013. — *B.* Beim Behandeln von β-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure mit wäßr. Ammoniak (EINHORN, *B.* 16, 2646). Aus β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure-methylester beim Kochen mit Ammoniak (EINHORN, *B.* 17, 2013). Aus dem Lacton der β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2463) beim Erwärmen mit Ammoniak (EI., *B.* 16, 2646). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 197° unter Blaufärbung; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Äther, Ligroin, CS_2 und $CHCl_3$ (EI., *B.* 16, 2646). — Liefert bei der Reduktion mit $FeSO_4 + NH_3$ Oxydihydrocarbostyril $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)-CH_2\\NH\text{———}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3239) (EI., *B.* 17, 2013). Entwickelt beim Kochen mit Alkalien NH_3 (EI., *B.* 16, 2647). Beim Kochen mit salpetriger Säure (EI., *B.* 16, 2647) oder mit Salzsäure (EI., *B.* 17, 2013) entsteht β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht zunächst das Acetylderivat $C_{11}H_{12}O_5N_2$ (s. u.), dann das Lactam $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH-N(CO\cdot CH_3)\\CH_2\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 3183) (EI., *B.* 16, 2647).

Acetylderivat des Amids $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BASLER, *B.* 17, 1497; EINHORN, *B.* 17, 2013. — *B.* Beim Lösen des Amids (s. o.) in kochendem Essigsäureanhydrid (EINHORN, *B.* 16, 2647). — Prismen (aus Alkohol). F: 141—142°; löst sich unzersetzt in siedendem Wasser; unlöslich in kalter Natronlauge (EI., *B.* 16, 2647, 2648).

Inakt. β-Oxy-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[3-Nitro-phenyl]-β-milchsäure $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-Nitro-styrol und 3-Nitro-zimtsäure beim Kochen des Natriumsalzes der β-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 522) mit Wasser (PRAUSNITZ, *B.* 17, 596, 598). Beim Erwärmen des entsprechenden Lactons (Syst. No. 2463) mit Alkalien (P.). — Fettglänzende Blättchen (aus Wasser). F: 105°. — Erhitzt man eine bei 0° mit HBr gesättigte eisessigsaure Lösung der Säure auf 140°, so entsteht β-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz beim Kochen mit C_2H_5I; entsteht auch beim Erhitzen der Säure mit Äthylalkohol und $ZnCl_2$ auf 100—120° (EINHORN, PRAUSNITZ, *B.* 17, 1660, 1661). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 56°.

Inakt. β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[4-Nitro-phenyl]-β-milchsäure $C_9H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 523) mit Wasser oder Sodalösung, neben 4-Nitro-styrol (BASLER, *B.* 16, 3003). Beim Kochen des Lactons (Syst. No. 2463) mit Wasser (B., *B.* 16, 3006). Entsteht glatt beim Erwärmen der β-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure mit 10%iger wäßr. Kalilauge (B., *B.* 17, 1494). — Spieße (abgestumpfte Säulen). F: 130—132°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin; unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure (B., *B.* 16, 3007). — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 4-Nitro-zimtsäure über (B., *B.* 16, 3007). Liefert mit HBr (gelöst in Eisessig) bei 150° β-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (B., *B.* 16, 3007).

Methylester $C_{10}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure beim Erhitzen mit $CH_3\cdot OH$ und $ZnCl_2$ auf 100—120° (EINHORN, PRAUSNITZ, *B.* 17, 1661). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 73—74° (EI., P.), 72—74°; leicht löslich in Alkohol und Äther (BASLER, *B.* 16, 3007).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog dem Methylester. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 45—46° (B., *B.* 16, 3007; EI., P., *B.* 17, 1661). Ziemlich schwer löslich in Äther (B.).

Amid $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Ammoniak auf β-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 523) oder auf das Lacton der β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2463) (BASLER, *B.* 17, 1495). — Kompakte Säulen (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). F: 166°. In der Kälte fast unlöslich in den üblichen Solvenzien außer Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Entwickelt beim Erhitzen mit Alkalien NH_3. Von salpetriger Säure wird die Säure regeneriert.

Acetylderivat des Amids $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Amid und Essigsäureanhydrid (BASLER, *B.* 17, 1496). — Blättchen oder Spieße. F: 146—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; unlöslich in Soda.

Inakt. β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[5-Chlor-2-nitro-phenyl]-β-milchsäure $C_9H_8O_5NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen

der Verbindung von 5-Chlor-2-nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd mit Acetaldehyd (Bd. VIII, S. 109) mit Ag_2O in verd. Alkohol (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 167). Beim Eintragen von β-Brom-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 523) in siedende Sodalösung, neben 5-Chlor-2-nitro-zimtsäure (EICH., EIN., *A.* **262**, 161). Man kocht das Amid (s. u.) $^1/_4$ Stde. lang mit 20 Tln. verd. Schwefelsäure und gießt die heiße Lösung klar ab (EICH., EIN., *A.* **262**, 161). Beim Erwärmen des zugehörigen Lactons (Syst. No. 2463) mit Kalilauge (EICH., EIN., *A.* **262**, 159, 161). — Feine Nädelchen von starkem Fettglanz (aus Wasser oder Äther). F: 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, etwas schwerer in Äther, Benzol und in warmem Wasser, unlöslich in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün. — Wird von Eisenvitriol + NH_3 zu 6-Chlor-4-oxy-3.4-dihydro-carbostyril (NH:CO = 1:2) (Syst. No. 3239) reduziert.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_5NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Säure und Kochen (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 162). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 48°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

Amid $C_9H_9O_4N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. β-Brom-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 523) in 10 Tle. auf 60° erwärmte konz. Ammoniaklösung (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 160). — Säulen (aus Essigester). F: 148°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Benzol und nur spurenweise in Äther, Chloroform, Ligroin.

Inakt. α-Chlor-β-oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, α-Chlor-β-[2-nitro-phenyl]-β-milchsäure $C_9H_8O_5NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 2-Nitro-zimtsäure in kalter verd. Natronlauge (BAEYER, *B.* **13**, 2261; D. R. P. 11857; *Frdl.* **1**, 129), neben ω-Chlor-2-nitro-styrol (LIPP, *B.* **17**, 1071). — Tafeln (aus Äther + Petroläther) (LIPP, *B.* **19**, 2649). F: 119—120° (B.), 121—122° (L., *B.* **19**, 2649). Löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (B.). — Gibt mit Natriumamalgam oder mit Eisenvitriol und Natronlauge Indol (B.). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kali (B.), ebenso mit Sodalösung (L., *B.* **19**, 2649), [2-Nitro-phenyl]-glycidsäure $O\langle{}^{CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{CH\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2576).

Inakt. α-Chlor-β-oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, α-Chlor-β-[4-nitro-phenyl]-β-milchsäure $C_9H_8O_5NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Chlorgas in eine abgekühlte Lösung von 4-Nitro-zimtsäure in verd. Sodalösung (BEILSTEIN, KUHLBERG, Ж. **4**, 94; *A.* **163**, 142). — Blättchen (aus Wasser). F: 165° (B., K.). — Zersetzt sich nicht bei 2-stdg. Erwärmen mit Wasser auf 150° (LIPP, *B.* **19**, 2646). Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) auf 180° entsteht α-Chlor-4-nitro-zimtsäure (L.). — Beim Erwärmen der Säure mit 1 Mol.-Gew. Sodalösung oder beim allmählichen Versetzen mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kali entsteht [4-Nitro-phenyl]-glycidsäure $O\langle{}^{CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{CH\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2576) (L.).

Inakt. β-Oxy-β-[5-brom-2-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[5-Brom-2-nitro-phenyl]-β-milchsäure $C_9H_8O_5NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht die Verbindung von 5-Brom-2-nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd mit Acetaldehyd (Bd. VIII, S. 109), gelöst in Alkohol, mit Ag_2O (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 152). — Seideglänzende Nadeln (aus Äther). F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. Mit blaugrüner Farbe in konz. Schwefelsäure löslich.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_5NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure mit alkoh. Salzsäure (EI., G., *A.* **284**, 153). — Glasglänzende Tafeln (aus Ligroin). F: 74,5°. Löst sich leicht in den üblichen Solvenzien außer Ligroin.

Inakt. α-Brom-β-oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, α-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-β-milchsäure $C_9H_8O_5NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einblasen von Bromdampf in eine mit 1 Mol.-Gew. Soda versetzte wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-nitro-zimtsaurem Natrium (MORGAN, *B.* **17**, 219). — Tafeln (aus Benzol, Alkohol oder Äther). F: 145—147°; leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, löslich in warmem CS_2 (M.). — Wird durch konz. wäßr. Ammoniak in [2-Nitro-phenyl]-glycidsäure (Syst. No. 2576) übergeführt (M.; vgl. LIPP, *B.* **19**, 2649).

Inakt. α-Chlor-β-oxy-β-[5-brom-2-nitro-phenyl]-propionsäure, α-Chlor-β-[5-brom-2-nitro-phenyl]-β-milchsäure $C_9H_7O_5NClBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer NaOCl enthaltenden Lösung (dargestellt durch Sättigen von 15 g Soda, gelöst in 500 ccm Wasser, mit Chlor) in die auf 4° abgekühlte Lösung von 14 g 5-Brom-2-nitro-zimtsäure in 4,5 g K_2CO_3 und 500 g Wasser (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 149). — Glänzende Kryställchen (aus $CHCl_3$). F: 147—148°. Leicht löslich

in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Ligroin. — Mit alkoh. Kali entsteht [5-Brom-2-nitro-phenyl]-glycidsäure (Syst. No. 2576).

Inakt. α-Nitro-β-methoxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.α-Dinitro-zimtsäure-methylester (Bd. IX, S. 609) mit Methylalkohol (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *B.* **16**, 852; *A.* **229**, 218, 221). — F: 117—118°. Löslich in Natronlauge. — Verbindet sich mit Basen. Läßt sich kurze Zeit unzersetzt mit Sodalösung kochen.

Inakt. α-Nitro-β-äthoxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-methylester $C_{12}H_{14}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.α-Dinitro-zimtsäure-methylester beim Kochen mit Alkohol (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *B.* **16**, 852; *A.* **229**, 218, 219). — Gelbe Prismen und Tafeln (aus Äther). Monoklin (prismatisch?) (HAUSHOFER, *A.* **229**, 220; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 589). F: 110°. Leicht löslich in den üblichen Solvenzien. — $AgC_{12}H_{13}O_7N_2$. — $Ba(C_{12}H_{13}O_7N_2)_2$.

Inakt. α-Nitro-β-methoxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog den beiden vorigen Estern (FR., M.). — F: 77°.

Inakt. α-Nitro-β-äthoxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog den vorigen 3 Estern (FR., M.). — Prismen (aus Äther). Monoklin (HAUSHOFER, *A.* **229**, 222). F: 52° (FR., M.).

Inakt. β-Äthylsulfon-β-phenyl-propionsäure, inakt. β-Äthylsulfon-hydrozimtsäure $C_{11}H_{14}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2,5 g Zimtsäure, 1 g Äthylmercaptan und 10 ccm mit HCl gesättigtem Eisessig im Druckrohr auf 100° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$ in CCl_4 (POSNER, *B.* **40**, 4792). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, Ligroin.

Inakt. β-Phenylsulfon-β-phenyl-propionsäure, inakt. β-Phenylsulfon-hydrozimtsäure $C_{15}H_{14}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Zimtsäure und Benzolsulfinsäure, suspendiert in Wasser, bei mehrtägigem Kochen (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 174). Man erhitzt 10 g Zimtsäure, 8 g Thiophenol und 10 ccm mit HCl gesättigtem Eisessig 9 Stdn. im Druckrohr auf 100° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$ in CCl_4 (POSNER, *B.* **40**, 4791). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Platten (aus Wasser). F: 171—172° (P.), 173° (K., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Ligroin (K., R.; P.). — $AgC_{15}H_{13}O_4S$. Weißer Niederschlag (P.). — $Ba(C_{15}H_{13}O_4S)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (K., R.).

Inakt. β-p-Tolylsulfon-β-phenyl-propionsäure, inakt. β-p-Tolylsulfon-hydrozimtsäure $C_{16}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Aldehyd (Bd. VIII, S. 109) durch Oxydation mit Salpetersäure (REIMER, *Bryn Mawr College Monographs* **1**, No. 2, S. 9; KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 170). Durch Kochen äquimolekularer Mengen p-Toluolsulfinsäure und Zimtsäure in Wasser; besser durch Erhitzen im Druckrohr auf 110° (K., R., *Am.* **31**, 171, 172). — Krystalle (aus Wasser). F: 196—197° (R.), 197—198° (K., R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem, schwer löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und in Ligroin (K., R.). — $NaC_{16}H_{15}O_4S + 2H_2O$. Weiße, sehr bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol) (K., R.). — $Ca(C_{16}H_{15}O_4S)_2$. Platten. Schwer löslich in Wasser (K., R.). — $Ba(C_{16}H_{15}O_4S)_2 + 4H_2O$ (K., R.).

Inakt. β-p-Tolylsulfon-β-phenyl-propionsäure-methylester, inakt. β-p-Tolylsulfon-hydrozimtsäure-methylester $C_{17}H_{18}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure durch Einw. von methylalkoholischem HCl (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 173). Durch Einw. von p-toluolsulfinsaurem Natrium auf β-Brom-hydrozimtsäure-methylester (K., R.). — Nadeln (aus $CH_3 \cdot OH$). F: 156°. — Wird durch siedende Salzsäure verseift, durch siedende Kalilauge in p-Toluolsulfinsäure und Zimtsäuremethylester gespalten.

Inakt. β-Phenylsulfon-β-phenyl-propionsäure-äthylester, inakt. β-Phenylsulfon-hydrozimtsäure-äthylester $C_{17}H_{18}O_4S = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der absol.-alkoh. Lösung der Säure mit HCl (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 174). Aus 10 g der Säure, 200 ccm Alkohol und 20 ccm konz. Schwefelsäure beim Kochen (POSNER, *B.* **40**, 4792). — Weiße Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 54—55° (P.), 139° (K., R.). Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig (P.). — Wird durch siedende Salzsäure verseift, durch verd. Kalilauge in Zimtsäure und Benzolsulfinsäure gespalten (K., R.).

Inakt. β-Phenylsulfon-β-phenyl-propionsäure-amid, inakt. β-Phenylsulfon-hydrozimtsäure-amid $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man führt die β-Phenylsulfon-hydrozimtsäure mit PCl_5 in das Chlorid über, das man mit trocknem Ammoniumcarbonat verreibt (POSNER, *B.* **40**, 4791). — Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 123—124°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig.

Inakt. β-Phenylsulfon-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, inakt. 2-Nitro-β-[phenylsulfon]-hydrozimtsäure $C_{15}H_{13}O_6NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 4 g 2-Nitro-zimtsäure und 2 g Thiophenol mit 20 ccm HCl-gesättigtem Eisessig im Druckrohr auf 110° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$ in CCl_4-Lösung (P., *B.* **40**, 4792). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 157—160° (vorherige Sinterung). Leicht löslich in Alkohol. Eisessig, Benzol, Äther, ziemlich schwer in Petroläther und heißem Wasser.

Inakt. β-Phenylsulfon-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure, inakt. 3-Nitro-β-[phenylsulfon]-hydrozimtsäure $C_{15}H_{13}O_6NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der 2-Nitro-β-phenylsulfon-hydrozimtsäure (P., *B.* **40**, 4793). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, ziemlich schwer in heißem Wasser.

Inakt. β-Phenylsulfon-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, inakt. 4-Nitro-β-[phenylsulfon]-hydrozimtsäure $C_{15}H_{13}O_6NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der 2-Nitro-β-phenylsulfon-hydrozimtsäure (P., *B.* **40**, 4793). — Gelblichweiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197—200° (vorherige Sinterung).

5. ***α-Oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Phenyl-milchsäure, Benzylglykolsäure, α-Oxy-hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Vgl. auch No. 6 auf S. 258.

a) Derivat einer *aktiven* ***α-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

Linksdrehende β-Chlor-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, linksdrehende β-Chlor-β-phenyl-milchsäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoffgas auf linksdrehendes phenylglycidsaures Natrium $O<\begin{matrix}CH\cdot C_6H_5\\ |\\ CH\cdot CO_2Na\end{matrix}$ (Syst. No. 2576) (ERLENMEYER jun., *B.* **39**, 790). — F: 144°. $[\alpha]_D$: —71,7°.

b) ***Inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. Vgl. auch No. 6 auf S. 258. *B.* Beim Behandeln von Phenylacetaldehyd $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CHO$ mit Blausäure und Salzsäure (ERLENMEYER sen., *B.* **13**, 303). Durch Kochen von α-Brom-β-phenyl-propionsäure mit Wasser und Calciumcarbonat (E. FISCHER, ZEMPLÉN, *B.* **42**. 4891). Beim Behandeln von Phenylbrenztraubensäure (vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **271**. 149) mit Natriumamalgam (PLÖCHL, *B.* **16**, 2823). Beim Erhitzen von Benzyltartronsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$ auf 160—180° (CONRAD, *A.* **209**, 247). Entsteht neben anderen Produkten bei der Reduktion der γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure (Syst. No. 1417) (ER. jun., *B.* **38**, 3124) oder des dieser Säure entsprechenden Lactons (Syst. No. 2483) (ER. jun., LUX, *B.* **31**, 2226) mit Natriumamalgam. — Prismen (aus Wasser). F: 97—98° (ER. sen.), 98° (C.). In Wasser schwerer löslich als β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (ER. sen.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,9\times 10^{-4}$ (FINDLAY, TURNER, OWEN, *Soc.* **95**, 940). — Die inaktive α-Oxy-β-phenyl-propionsäure wird bei 5-stdg. Erhitzen ihres Brucinsalzes auf 150—160° partiell aktiviert unter Bildung von etwas linksdrehender Säure (MARCKWALD, PAUL, *B.* **39**, 3655). Zerfällt oberhalb 130° in Ameisensäure und Phenylacetaldehyd (ER. sen.). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 200° entstehen CO, SO_2 und β-Phenylnaphthalin (ER. sen.; v. MILLER, ROHDE, *B.* **23**, 1078 Anm. 4). α-Oxy-β-phenyl-propionsäure wird im Organismus des Hundes völlig verbrannt (KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 157). Wird vom menschlichen Organismus bei Alkaptonurie zu Homogentisinsäure (2.5-Dioxy-phenylessigsäure) oxydiert (NEUBAUER, FALTA, *H.* **42**, 87; NEUB., *C.* **1909** II, 50). — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (E. F., Z.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser (C.).

Inakt. α-Phenoxy-β-phenyl-propionsäure, inakt. Phenyläther-β-phenyl-milchsäure $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α-Phenoxy-α-benzyl-aceton (Bd. VIII, S. 119) mit NaOCl (STOERMER, WEHLN, *B.* **35**, 3559). Durch 24-stdg. Behandlung der α-Phenoxy-zimtsäure (S. 303) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam (VANDEVELDE, *C.* **1897** I, 1120; vgl. BAKUNIN, *G.* **30** II, 375). — F: 69—70° (B.). 70° (ST., W.), 81° (V.). Löslich in den üblichen Solvenzien, Alkohol und in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (V.).

Inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester, inakt. β-Phenyl-milchsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 9—10-stdg. Erhitzen von α-Oxy-β-phenyl-propionsäure mit absol. Alkohol in Gegenwart wasserfreier HCl (FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **95**, 1008). Aus rohem α-Diazo-β-phenyl-propionsäure-äthylester (Syst. No. 3646) durch Destillation bei 126° bei 15 mm Druck (CURTIUS, MÜLLER, *B.* **37**, 1268). — Wasserklare Flüssigkeit. Kp_{20}: 156° (F., H.). — Verseifungsgeschwindigkeit: F., H.

Inakt. α-Oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril, inakt. β-Phenyl-milchsäure-nitril, Phenylacetaldehyd-cyanhydrin $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Phenylacetaldehyd und wasserfreiem Cyanwasserstoff; man erwärmt nötigenfalls auf 60—70° (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 187). Aus Styroloxyd $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$ (Syst. No. 2366) und wasserfreiem Cyanwasserstoff im Druckrohr bei gewöhnlicher Temperatur (TIFFENEAU, FOURNEAU, *C. r.* **146**, 698). — Nadeln (aus Benzol). F: 57—58° (E., L.). Verliert bei 100° Cyanwasserstoff (E., L.). Löslich in 100 Tln. kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, sehr schwer in siedendem Petroläther (E., L.). — Gibt mit alkoh. Ammoniak α-Amino-β-phenyl-propionsäure-nitril (Syst. No. 1905) und die Verbindung $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN)]_2NH$ (Syst. No. 1905) (E., L.).

Inakt. β-Chlor-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, inakt. β-Chlor-β-phenyl-milchsäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **39**, 789. — *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in mit absol. Äther oder Chloroform übergossenes phenylglycidsaures Natrium $O\langle{CH \cdot C_6H_5 \atop CH \cdot CO_2Na}$ (ERLENMEYER jun., *A.* **271**, 150, 152). Aus α.β-Dioxy-β-phenyl-propionsäure und HCl (LESCHHORN, *A.* **271**, 152). — Feine Nädelchen (aus Chloroform). F: 141—142°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Chloroform, Benzol und Ligroin (E. jun., *A.* **271**, 152). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, HCl und Phenylacetaldehyd (E. jun., *A.* **271**, 152). Mit Natronlauge entsteht Phenylglycidsäure (Syst. No. 2576) (E. jun., *A.* **271**, 153).

Inakt. β-Brom-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, inakt. β-Brom-β-phenyl-milchsäure $C_9H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ [1]).

a) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Stehenlassen der Lösung der hochschmelzenden inakt. α.β-Dioxy-β-phenyl-propionsäure (Syst. No. 1107) in rauchender Bromwasserstoffsäure (PLÖCHL, MAYER, *B.* **30**, 1605; vgl. LIPP, *B.* **16**, 1290). — Krystalle (aus Chloroform). F: 164—165° (Zers.) (P., M.). — Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali neben viel Harz Phenylglycidsäure (Syst. No. 2576) und Phenylbrenztraubensäure (Syst. No. 1290), beim Kochen mit wäßr. Kali entsteht hauptsächlich Phenylacetaldehyd und nur sehr wenig Phenylbrenztraubensäure (PLÖCHL, *B.* **16**, 2821; vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **271**, 149).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Bei 3-tägigem Stehen der Lösung der niedrigerschmelzenden inaktiven α.β-Dioxy-β-phenyl-propionsäure in der 6-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure (P., M., *B.* **30**, 1603). — Krystalle (aus $CHCl_3$). F: 156—157° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. — Beim Erwärmen der wäßr. oder schwach alkal. Lösung tritt Abspaltung von Phenylacetaldehyd ein.

α.β-Dibrom-α-kresoxy-β-phenyl-propionsäure-methylester, Kresyläther-α.β-dibrom-β-phenyl-milchsäure-methylester $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ s. Syst. No. 1290, bei Phenylbrenztraubensäure.

Nitrat der inakt. α-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[4-Nitro-phenyl]-milchsäure-nitrat $C_9H_8O_7N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht beim Eintragen von 10 g α-Oxy-β-phenyl-propionsäure in 40 g auf —5° bis —10° abgekühlte Salpetersäure (D: 1,5), neben der (nicht isolierten) 2-Nitro-Verbindung (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 228). — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitro-benzoesäure. Reduktion mit Zinn und Salzsäure ergibt α-Oxy-β-[4-amino-phenyl]-propionsäure.

Inakt. β-Chlor-α-oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, inakt. β-Chlor-β-[2-nitro-phenyl]-milchsäure $C_9H_8O_5NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [2-Nitro-phenyl]-glycidsäure $O\langle{CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \atop CH \cdot CO_2H}$ und rauchender Salzsäure (LIPP, *B.* **19**, 2649). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). Schmilzt nicht unzersetzt bei 125—126°. — Wird von alkoh. Kali in HCl und [2-Nitro-phenyl]-glycidsäure zerlegt; ebenso beim Kochen mit der äquivalenten Menge Sodalösung.

Inakt. β-Chlor-α-oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, inakt. β-Chlor-β-[4-nitro-phenyl]-milchsäure $C_9H_8O_5NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Übergießen von 1 Tl. [4-Nitro-phenyl]-glycidsäure mit 5 Tln. rauchender Salzsäure (LIPP, *B.* **19**, 2646; vgl. ERLENMEYER sen., *B.* **14**, 1868). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 167—168°; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht in Alkohol, schwer in Äther (L.). — Liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit Wasser oder mit Salzsäure

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] sind sämtliche möglichen stereoisomeren Formen der β-Brom-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (2 optisch inaktive, 4 aktive) von BERNER, RIIBER (*B.* **54**, 1945) dargestellt und in ihren genetischen Beziehungen untersucht worden.

(D: 1,1) auf 150° CO_2, HCl und rotes Harz (L.). Wird von alkoh. Kali glatt in HCl und [4-Nitro-phenyl]-glycidsäure zerlegt (L.). Beim Kochen der wäßr. Lösung des Bariumsalzes entsteht 4-Nitro-phenylacetaldehyd (L.).

Inakt. β-Brom-α-oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, inakt. β-Brom-β-[2-nitro-phenyl]-milchsäure $C_9H_8O_5NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LIPP, *B.* **19**, 2649. — *B.* Beim Versetzen von [2-Nitro-phenyl]-glycidsäure (Syst. No. 2576) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (MORGAN, *B.* **17**, 221). — Tafeln (aus Äther oder Alkohol). F: 135° (M.). — Wird von Ammoniak oder kalter Sodalösung in [2-Nitro-phenyl]-glycidsäure übergeführt (M.).

Inakt. α-Phenylsulfon-β-phenyl-propionsäure-äthylester, inakt. α-Phenylsulfon-hydrozimtsäure-äthylester $C_{17}H_{18}O_4S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Phenylsulfon-essigsäure-äthylester (Bd. VI, S. 315) mit Natrium-äthylat und Benzylchlorid und kocht das Gemenge (MICHAEL, COMEY, *Am.* **5**, 118; vgl. M., *J. pr.* [2] **60**, 96). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 95—96°; unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem (M., C.). — Gibt mit Natriumäthylat ein Natriumsalz, das mit Benzylchlorid α-Phenylsulfon-dibenzylessigsäure-äthylester (Syst. No. 1089) liefert (M., C.). Wird von wäßr. Natronlauge wenig angegriffen; beim Erhitzen mit alkoh. Natronlösung auf 100° tritt Spaltung in Benzolsulfinsäure und Zimtsäure ein (M., C.).

Inakt. α-[(Benzoyl-thiocarbaminyl)-thio]-β-phenyl-propionsäure-äthylester, inakt. α-[Benzamino-thioformyl-mercapto]-hydrozimtsäure-äthylester $C_{19}H_{19}O_3NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [N-Benzoyl-thiocarbaminyl]-thio-glykolsäure-äthylester (Bd. IX, S. 220) und Benzylchlorid durch wäßr. Alkali erhält man das Natriumsalz, das man durch CO_2 zersetzt (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 199). — Gelbe Prismen. F: 79°. — $NaC_{19}H_{18}O_3NS_2$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich über 100°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

6. ***Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie zur β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** (No. 4) ***oder zur α-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** (No. 5) ***gehören.***

α-Brom-β-methoxy-β-phenyl-propionsäure-amid $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ oder **β-Brom-α-methoxy-β-phenyl-propionsäure-amid** $C_{10}H_{12}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Zur Mischung von 8 g Zimtsäureamid, gelöst in 45 g Methylalkohol, und 2,7 g Natrium, gelöst in 70 g Methylalkohol, gibt man langsam 8,7 g Brom und erhitzt kurz auf dem Wasserbad (JEFFREYS, *Am.* **22**, 42). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218° (Zers.).

α.α-Dibrom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure $C_9H_8O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ oder **α.β-Dibrom-α-oxy-β-phenyl-propionsäure** $C_9H_8O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben α-Brom-zimtsäure und anderen Produkten, beim Kochen von α.α.β-Tri-brom-β-phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 520) mit Wasser (KINNICUTT, PALMER, *Am.* **5**, 386). — Krystalle (aus Wasser). — F: 184°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in $CHCl_3$, wenig löslich in CS_2 und Benzol.

7. ***α-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-hydratropasäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Derivat einer ***aktiven α-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Linksdrehende α-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure, linksdrehende 4-Methoxy-hydratropasäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. Form durch fraktionierte Krystallisation des Morphinsalzes aus Wasser (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 526). — F: 57°. $[\alpha]_D^{?}$: —67° 40′ (in 96%igem Alkohol). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +3° 27′ (in Wasser). — Calciumsalz. $[\alpha]_D$: +1° 33′ (in Wasser).

b) ***Inakt. α-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt α-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 259) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,50) in Gegenwart von Jod und rotem Phosphor (BOUGAULT, *C. r.* **131**, 270; **132**, 976; *A. ch.* [7] **25**, 531). Beim Behandeln des Hydrochlorids der 4-Amino-hydratropasäure (Syst. No. 1905) mit KNO_2 (TRINIUS, *A.* **227**, 268; vgl. B., *A. ch.* [7] **25**, 510). — Kleine Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Äther). F: 129° (T.), 130° (B., *A. ch.* [7] **25**, 532). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in CS_2 (T.); löslich in 40 Tln. Wasser von ca. 12°, schwer löslich in Chloroform, Petroläther, Benzol (B., *A. ch.* [7] **25**, 532). Durch fraktionierte Krystallisation des Morphinsalzes kann eine linksdrehende Form erhalten werden (B., *A. ch.* [7] **25**, 536). — 4-Oxy-hydratropasäure wird durch Brom in ein eso-Dibrom-, durch Jod in ein eso-Dijodderivat übergeführt

(B., *A. ch.* [7] **25**, 534, 535). Liefert beim Erhitzen mit Äthylbromid und NaOH in Alkohol auf 115—120° α-[4-Äthoxy-phenyl]-propionsäure (B., *A. ch.* [7] **25**, 536). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (T.), eine graugrüne Färbung (B., *A. ch.* [7] **25**, 533). Die wäßr. kalt gesättigte Lösung der Säure wird durch Bleiacetat und Mercuronitrat, aber nicht durch $AgNO_3$ gefällt; die 1%ige, durch NaOH genau neutralisierte Lösung der Säure wird durch Bleiacetat und durch Mercuronitrat, langsam auch durch $AgNO_3$ gefällt; durch den Saft von Russula delica entsteht eine bleibende rote Färbung (B., *A. ch.* [7] **25**, 532, 533). — $NaC_9H_9O_3 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., *A. ch.* [7] **25**, 533). — $Cu(C_9H_9O_3)_2$. Dunkelgrüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser (B., *A. ch.* [7] **25**, 534). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (T.; B., *A. ch.* [7] **25**, 533), schwer löslich in absol. Alkohol (T.).

Inakt. α-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure, inakt. 4-Methoxy-hydratropasäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert 4-Methoxy-hydratropaaldehyd (Bd. VIII, S. 110) mit Ag_2O unter Zusatz von Kalkmilch (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 519; vgl. B., *C. r.* **130**, 1767; **131**, 44). Man kocht 4-Oxy-hydratropasäure mit CH_3I und methylalkoholischem Natron (B., *C. r.* **131**, 272; *A. ch.* [7] **25**, 510). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Monoklin prismatisch (WYRUBOW, *A. ch.* [7] **25**, 521; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 596). F: 57°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in kaltem Petroläther; 100 Tle. Wasser von 15° lösen etwa 0,3—0,4 Tle. Säure (B., *A. ch.* [7] **25**, 521). — 4-Methoxy-hydratropasäure wird durch $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure zu 4-Methoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 87), durch $KMnO_4$ in saurer Lösung zu Anissäure, in kalter alkal. Lösung zu 4-Methoxy-atrolactinsäure oxydiert (B., *A. ch.* [7] **25**, 522). — Salze: B., *A. ch.* [7] **25**. 523. $NH_4C_{10}H_{11}O_3$. Plättchen. Leicht löslich in Wasser. — $NaC_{10}H_{11}O_3 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Grüne Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Löslich in ca. 17 Tln. Wasser von 15°, leicht löslich in Alkohol. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser.

Inakt. α-[4-Äthoxy-phenyl]-propionsäure, inakt. 4-Äthoxy-hydratropasäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-hydratropasäure durch Erhitzen mit C_2H_5Br, NaOH und Alkohol auf 115—120° (BOUGAULT, *C. r.* **132**, 978; *A. ch.* [7] **25**, 536). — Krystalle. F: 68°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Inakt. α-[x.x-Dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure, inakt. eso-Dibrom-4-oxy-hydratropasäure $C_9H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-hydratropasäure durch Bromieren mit Brom in KBr-Lösung (BOUGAULT, *C. r.* **132**, 978; *A. ch.* [7] **25**, 534). — Krystalle. F: 115°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Zweibasisch gegen Phenolphthalein.

Inakt. α.β-Dibrom-α-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, inakt. α.β-Dibrom-4-methoxy-hydratropasäure, inakt. 4-Methoxy-atropasäure-dibromid $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methoxy-atropasäure (S. 306) und Brom (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 767; *Bl.* [4] **3**, 1035). — F: 142°. Wird von Wasser leicht zersetzt.

Inakt. α-[x.x-Dijod-4-oxy-phenyl]-propionsäure, inakt. eso-Dijod-4-oxy-hydratropasäure $C_9H_8O_3I_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-hydratropasäure in wäßr.-alkal. Lösung und Jod (BOUGAULT, *C. r.* **132**. 978; *A. ch.* [7] **25**, 535). — Weiße Krystalle. F: 149°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Zweibasisch gegen Phenolphthalein.

8. ***α-Oxy-α-phenyl-propionsäure, α-Phenyl-milchsäure, Methyl-phenyl-glykolsäure, α-Oxy-hydratropasäure, Atrolactinsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **13**, 375; R., *B.* **14**, 448; SPIEGEL, *B.* **14**, 1354; FITTIG, KAST, *A.* **206**, 28. — *B.* Beim Erwärmen von Hydratropasäure (Bd. IX, S. 524) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (L., R.; L., *A.* **217**, 107). Durch Kochen von α-Brom-hydratropasäure $C_6H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ mit Sodalösung (MERLING, *A.* **209**, 21; vgl. FITTIG, WURSTER, *A.* **195**. 153; FITTIG, KAST, *A.* **206**, 24), neben wenig Atropasäure (M.). Aus Acetophenoncyanhydrin (S. 260) durch Behandeln mit rauchender Salzsäure in der Kälte und folgendes Kochen mit Natronlauge (SPIEGEL, *B.* **14**, 1353) oder beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Salzsäure (TIEMANN, KÖHLER, *B.* **14**, 1980[1])). Durch

[1]) Vorschriften zur Darstellung von Atrolactinsäure aus Acetophenon nach dieser Reaktion und Kritik der früheren Angaben hierüber findet man nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] bei SMITH, *J. pr.* [2] **84**, 732. Vgl. ferner MC KENZIE, CLOUGH, *Soc.* **101**, 393 Anm.; MC KENZIE, WOOD, *Soc.* **115**, 833.

Reduktion von β.β-Dibrom-atrolactinsäure (s. u.) mit Natriumamalgam in schwefelsauer gehaltener Lösung (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1238). Der Äthylester entsteht durch Versetzen von Phenylglyoxylsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. $CH_3 \cdot MgI$ und Zersetzen des Produktes mit schwacher Essigsäure; man verseift ihn mit Baryt (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 556). — *Darst.* Durch Kochen des Hydrochlorids der α-Amino-hydratropasäure $C_6H_5 \cdot C(NH_2)(CH_3) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1905) mit 1 Mol. Natriumnitritlösung (T., Kö., *B.* **14**, 1982). — Atrolactinsäure krystallisiert (aus Wasser) mit $^1/_2$ Mol. H_2O (FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 154; LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **13**, 375; L., *A.* **219**, 108; SPIEGEL, *B.* **14**, 1353), in Nadeln, Schuppen, Spießen und Tafeln; rhombisch (GRÜNLING, *A.* **206**, 25). Das Hydrat schmilzt bei 67—68° (GRIGNARD, *A. ch.* [7] **27**, 557); es wird wasserfrei bei 75° (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1239), 81° (L., R.), 80—85° (F., W.). Die wasserfreie Atrolactinsäure bildet Nadeln (aus Ligroin); sie schmilzt bei 93—94° (F., W.; SP.; GRI.), 93,5—94° (L., R.; L.), 94—95° (Bö.). Leicht löslich in kaltem Wasser, fast in jedem Verhältnis in heißem (F., W.; L., R.; L.). Bleibt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140—150° zum größten Teile (L., R.) und beim bloßen Kochen mit Barytwasser völlig (F., KAST, *A.* **206**, 28; MERLING, *A.* **209**, 14) unverändert (Unterschied von β-Oxy-β-phenyl-propionsäure). Atrolactinsäure wird durch 30 Minuten langes Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade in Atropasäure verwandelt (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 766; *Bl.* [4] **3**, 1032; vgl. L., R., *B.* **13**, 376). Gibt bei monatelanger Einw. von rauchender Salzsäure in der Kälte die β-Chlor-hydratropasäure (BOU.). Beim Auflösen von Atrolactinsäure in bei 0° gesättigter Salzsäure entsteht α-Chlor-hydratropasäure (M., *A.* **209**, 19). Beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 130° entsteht β-Chlor-hydratropasäure (SP., *B.* **14**, 1354). Reagiert leicht mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure unter Bildung von α-Brom-hydratropasäure (F., KA.; M.). Scheidet aus rauchender Jodwasserstoffsäure Jod aus (F., KA.).

Salze: FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 155. $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 8H_2O$. Kleine Drusen oder Krusten. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Drusen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen oder Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

α-Äthoxy-α-phenyl-propionsäure, Äthylätheratrolactinsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht durch mehrtägiges Stehenlassen von [α.α-Dichlor-äthyl]-benzol (aus Acetophenon und PCl_5 dargestellt) mit einer Lösung von KCN in 50%igem Alkohol in der Kälte und folgendes Erwärmen; beim Kochen mit Baryt geht das Nitril in die Säure über (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **13**, 2041; L., *A.* **217**, 105). Der Äthylester entsteht beim Behandeln von α-Brom-hydratropasäure-äthylester mit alkoh. Natriumäthylat; man kocht zur Verseifung mit Barytwasser (R., *B.* **14**, 447). — Kleine Säulen (aus Ligroin). F: 59,5—62° (L., R.; L.). Ziemlich löslich in heißem Wasser (L., R.; L.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Atropasäure (L., R.; R.; L.).

α-Oxy-α-phenyl-propionsäure-äthylester, Atrolactinsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei Atrolactinsäure. — Blaßgelbe, ziemlich bewegliche Flüssigkeit. Kp_{13}: 129—130°; Kp_{752}: 258—260°; D_4^{11}: 1,100; n_D^{11}: 1,50997; Geruch schwach und angenehm (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 556).

α-Oxy-α-phenyl-propionsäure-nitril, Atrolactinsäure-nitril, Acetophenon-cyanhydrin $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von KCN und Salzsäure auf Acetophenon (SPIEGEL, *B.* **14**, 235; JANSSEN, *A.* **250**, 135), in Äther (JACOBY, *B.* **19**, 1515). — In reinem Zustand nicht erhalten; das Rohprodukt bildet ein tiefgelbes Öl. — Wird von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) in Gegenwart von rotem Phosphor bei 150—160° in Hydratropasäure (Bd. IX, S. 524) übergeführt (JANSSEN). Wird durch Kochen mit wäßr.-alkoh. Salzsäure (TIEMANN, KÖHLER, *B.* **14**, 1980), ebenso durch Stehenlassen mit kalter konz. wäßr. Salzsäure und Kochen des Produktes mit Natronlauge (SP., *B.* **14**, 1353) in Atrolactinsäure übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 60—80° bildet sich α-Amino-α-phenyl-propionsäure-nitril (T., K.); entsprechend entsteht beim Erhitzen der äther. Lösung mit Anilin auf 40—50° α-Anilino-α-phenyl-propionsäure-nitril (JAC.). Beim Erhitzen mit konz. wäßr. Salzsäure auf 130° wird β-Chlor-hydratropasäure $C_6H_5 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2H$ gebildet (SP., *B.* **14**, 236, 1354), wobei als Zwischenprodukt Atropasäure $C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ entsteht (RÜGHEIMER, *B.* **14**, 449; LADENBURG, *A.* **217**, 112).

β.β-Dibrom-α-oxy-α-phenyl-propionsäure, β.β-Dibrom-atrolactinsäure $C_9H_8O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot C(CHBr_2)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Benzol in ein in der Kälte bereitetes Gemisch von 1 Tl. Dibrombrenztraubensäure und 20 Tln. konz. Schwefelsäure (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1236). — Tafeln (aus CS_2 oder Benzol), Nadeln (aus Chloroform). F: 167°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und in heißem Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. Starke Säure. — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in CO_2, HBr und ω-Brom-acetophenon. Wird von Natriumamalgam in schwefelsauer erhaltener Lösung zu Atrolactinsäure reduziert.

9. ***β-Oxy-α-phenyl-propionsäure, α-Phenyl-hydracrylsäure, β-Oxy-hydratropasäure, Tropasäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Tropasäure, d-Tropasäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Säure mittels Chinins, neben der l-Säure; das Chininsalz der d-Tropasäure (Syst. No. 4800) ist in verd. Alkohol bedeutend schwerer löslich als das der l-Tropasäure (LADENBURG, HUNDT, *B.* **22**, 2591). — Harte Prismen (aus Äther), Blätter (aus heißem Wasser). F: 127—128°; $[\alpha]_D$: +71,4° (in Wasser) (L., H.). — F: 126° bis 127°; $[\alpha]_D^{20}$: +71,3° (in absol. Alkohol; c = 2,384) (AMENOMIYA, *Ar.* **240**, 501). — Liefert durch Veresterung mit Tropin (Syst. No. 3108) d-Hyoscyamin (Syst. No. 3108) (A.).

b) ***Linksdrehende Tropasäure, l-Tropasäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* aus dl-Tropasäure s. bei d-Tropasäure. Entsteht ferner durch hydrolytische Spaltung von l-Hyoscyamin (Syst. No. 3108) oder l-Scopolamin (Hyoscin) (Syst. No. 4796) in wäßr. Lösung, schneller (jedoch unter partieller Racemisierung) bei Gegenwart von Tropin (GADAMER, *Ar.* **239**, 302, 318, 331). Zur Bildung aus Hyoscyamin vgl. auch MERCK, *Ar.* **231**, 116. — Nadeln (aus Wasser). F: 125—126°; $[\alpha]_D^{20}$: —71,81° (in Wasser; p = 1,8525) (G., *Ar.* **239**, 331). F: 126°; $[\alpha]_D^{20}$: —72,75° (in Wasser; p = 1,406) (AMENOMIYA, *Ar.* **240**, 501). — Wird durch Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht racemisiert (G.). Liefert durch Veresterung mit Tropin l-Hyoscyamin (A.). — Chininsalz s. Syst. No. 4800.

c) ***Inaktive Tropasäure, dl-Tropasäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Atropin ([dl-Tropoyl]-tropin, Syst. No. 3108) wird beim Stehenlassen mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Tropin und Tropasäure gespalten (KRAUT, *A.* **148**, 240; vgl. LOSSEN, *A.* **138**, 231). Diese Spaltung gelingt auch mit Barytwasser von 58°, wobei nebenher wenig Atropasäure entsteht (K., *A.* **148**, 238; vgl. auch Lo., *A.* **138**, 231); ferner durch längeres Kochen von Atropin mit Wasser und der zur Lösung gerade ausreichenden Menge Alkohol, nebenbei wird sehr wenig Atropasäure gebildet (AMENOMIYA, *Ar.* **240**. 500). Tropasäure entsteht ferner beim Erwärmen von l-Hyoscyamin ([l-Tropoyl]-tropin) mit Barytwasser (LADENBURG, *B.* **13**, 254). Beim Erwärmen von l-Scopolamin (Syst. No. 4796) mit Barytwasser auf 60° (LA., *A.* **206**, 301). Aus β-Chlor-hydratropasäure $C_6H_5 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2H$ (vgl. RÜGHEIMER, *B.* **14**, 448; SP., *B.* **14**, 1354) beim Erhitzen mit Sodalösung auf 120—130° (SP., *B.* **14**, 237). Beim Kochen von β-Chlor- oder β-Brom-hydratropasäure mit K_2CO_3-Lösung, neben Styrol und Atropasäure (MERLING, *A.* **209**, 5, 10). Durch Reduktion von α-Chlor-tropasäure (S. 262), gelöst in konz. Kalilauge, mit Zinkstaub und Eisenfeile (LA., RÜ., *B.* **13**, 379; LA., *A.* **217**, 111). — Scheidet sich aus der heißen konz. wäßr. Lösung in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in Tafeln ab (FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 146). F: 117—118° (Lo.; F., W.; LA., RÜ.). Nicht ohne Zersetzung flüchtig (Lo.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (F., W.). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° unverändert (F., W.). Löslich in 49 Tln. Wasser von 14,5° (Lo.). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 1,975 Tle. der Säure (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 1086). Fast in jedem Verhältnis löslich in heißem Wasser (F., W.). Löslich in Alkohol und Äther (Lo.), schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in CS_2 (F., W.), unlöslich in Benzin (Lo.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,50 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 272). Die inaktive Tropasäure ist eine Racemverbindung (SCH.). Läßt sich mittels Chinins in d- und l-Tropasäure spalten (LADENBURG, HUNDT, *B.* **22**, 2591). — Beim Erhitzen von Tropasäure auf 160° entsteht Tropid $C_6H_5 \cdot CH<\substack{CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \\ CO \cdot O \cdot CO}>CH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2767) (LA., *B.* **12**, 947). Beim Erwärmen mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung werden Benzaldehyd und Benzoesäure erhalten (LA., *B.* **13**, 254). Umsetzung mit $SOCl_2$ und Zersetzung des Produktes mit sehr verd. Alkali führt zu dl-Tropoylchlorid (S. 262) (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* **41**, 724). Behandlung mit PCl_5 und folgende Zersetzung mit Wasser ergibt β-Chlor-hydratropasäure (LA., *B.* **12**, 948; *A.* **217**, 77). Tropasäure geht beim Kochen mit Barytwasser (FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 147; LA., *B.* **13**, 254) oder Kalilauge (O. HESSE, *J. pr.* [2] **64**. 287) in Atropasäure über. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 140° wird (unreine) α-Isatropasäure (Bd. IX, S. 958) erhalten (Lo., *A.* **138**, 238; vgl. FI., WU., *A.* **195**, 151; FI., *A.* **206**, 35); bei 180° entsteht Tropid (LA., *B.* **12**, 948). Tropasäure liefert mit Acetanhydrid bei 80° ein Acetylderivat (O. HESSE). Durch mehrfaches Eindampfen von tropasaurem Tropin auf dem Wasserbade mit verd. Salzsäure wird Atropin erhalten (LA., *B.* **12**, 942; **13**, 609; *A.* **217**, 78). — $AgC_9H_9O_3$. Niederschlag. Läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren (LOSSEN, *A.* **138**, 235). — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Nadeln (KRAUT, *A.* **148**, 239). — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 4 H_2O$. Viereckige Tafeln (LOSSEN, *A.* **138**, 234; MERLING, *A.* **209**, 6). Rhombisch (ULRICH, *A.* **209**, 6).

Inakt. β-Acetoxy-α-phenyl-propionsäure, Acetyl-dl-tropasäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Tropasäure und Acetanhydrid bei 80° (O. HESSE, *J. pr.* [2] **64**, 287). Aus Tropasäure und Acetylchlorid (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* **41**, 730). — Blätterige Krystalle. F: 80° (H.), 88—90° (W., M.). Bleibt leicht überschmolzen;

in Äther und Alkohol leicht löslich, in heißem Wasser sehr wenig löslich (H.). — Liefert mit siedender Kalilauge Atropasäure (H.).

Inakt. β-Oxy-α-phenyl-propionsäure-äthylester, dl-Tropasäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus tropasaurem Silber und Äthyljodid (LADENBURG, *B.* **12**, 948). — Unkrystallisierbarer Sirup.

Inakt. β-Oxy-α-phenyl-propionsäure-chlorid, dl-Tropoylchlorid $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot COCl$. *B.* Man erwärmt Tropasäure und Thionylchlorid auf Wasserbadtemperatur und schüttelt das Reaktionsprodukt (den Schwefligsäureester des Tropasäurechlorids), gelöst in Benzol, erst mit Wasser, dann mit sehr verd. K_2CO_3-Lösung (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* **41**, 727). — Gelbes Öl, riecht stechend. — Liefert bei der Destillation Atropasäurechlorid und Atropasäure.

Inakt. β-Oxy-α-phenyl-propionsäure-amid, dl-Tropasäure-amid $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH_2$[1]). *B.* Beim Stehen von β-Brom-hydratropasäure (Bd. IX, S. 526) mit konz. Ammoniak (FITTIG, WURSTER, *A.* **195**, 158; MERLING, *A.* **209**, 11), neben Styrol (ME.). — Blätter und Nadeln (aus Wasser). F: 169,5° (F., W.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (F., W.).

Inakt. α-Chlor-β-oxy-α-phenyl-propionsäure, α-Chlor-dl-tropasäure $C_9H_9O_3Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Übergießen von Atropasäure (Bd. IX, S. 610) mit wäßr. unterchloriger Säure (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **13**, 377; L., *A.* **217**, 110). — Krystalle. F: 128—130°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Benzol. — Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisenfeile in alkal. Lösung in Tropasäure über.

α.β-Dibrom-β-acetoxy-α-phenyl-propionsäure-äthylester, Acetyl-α.β-dibrom-dl-tropasäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 1290, bei Phenyl-formyl-essigsäure.

10. ***5-Oxy-2-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-2-äthyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht obige Konstitution zukommt, und Derivate s. bei 3-Amino-benzoesäure, Syst. No. 1905.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, C_2H_5 und HO]

11. ***2¹-Oxy-2-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-[α-Oxy-äthyl]-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Acetophenon-o-carbonsäure in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 2205; vgl. GIEBE, *B.* **29**, 2533). — Durch Zersetzen des entsprechenden Lactons (3-Methyl-phthalid, Syst. No. 2463) mit heißer Alkali- oder Barytlösung (GA., M.). Die freie Säure läßt sich erhalten, wenn man die eiskalte Lösung von 3-Methyl-phthalid in Natronlauge mit verd. kalter Salzsäure versetzt (GABRIEL, bei GIEBE, *B.* **29**, 2540). — Feine Kryställchen, die spontan in 3-Methyl-phthalid übergehen (GA., bei GIEBE). — $AgC_9H_9O_3$. Feine Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (GA., M.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Silberoxyd und Lacton (GA., M.).

2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_5NCl = O_2N \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt die eiskalte Lösung von 1 g 3-[Chlor-nitro-methyl]-phthalid (Syst. No. 2463) in 5 ccm Methylalkohol mit konz. methylalkoholischem Kali und gießt dann in kalte verd. Salzsäure (ZINCKE, LATTEN, *A.* **268**, 287). Beim Behandeln von 2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1404) mit CrO_3 in Eisessig bei 100° (Z., NEUMANN, *A.* **278**, 206). — Tafeln (aus Benzol). F: 171° (Z., L.), 170—171° (Z., N.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (Z., L.). — Wird von NaOCl-Lösung (Z., L.) oder Chlorkalk (Z., N.) in 2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure übergeführt. Acetylchlorid erzeugt bei 100° 3-[Chlor-nitro-methyl]-phthalid (Z., N.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_5NCl = O_2N \cdot CHCl \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure, Methylalkohol und HCl (Z., L., *A.* **268**, 288). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 111°.

2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure $C_{10}H_9O_5NCl_2 = O_2N \cdot CCl_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Chlorieren von 2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure durch NaOCl (ZINCKE, LATTEN, *A.* **268**, 289) oder Chlorkalk (Z., NEUMANN, *A.* **278**, 206). Beim Stehenlassen von 3-Nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VIII, S. 296) mit überschüssiger Chlorkalklösung, neben 2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure-methylester (Z., N., *A.* **278**, 184, 190, 195).

[1]) So formuliert auf Grund der Arbeit von POSNER (*A.* **389**, 36, 111), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

Durch Oxydation der letzterwähnten Säure mit Chromsäure oder Chlorkalk (Z., N., *A.* **278**, 193). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 187° (Z., N.), 189° (Z., L.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform; unzersetzt krystallisierbar aus heißer konz. Salpetersäure (Z., N.). Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 160—180° führt zu Homophthalsäure (Z., N.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160—170° entsteht Phthalsäure (Z., N.). Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure wird 3-[Dichlor-nitro-methyl]-phthalid gebildet, auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° (Z., N.). — $AgC_{10}H_8O_5NCl_2$. Weißer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (Z., N.).

Methylester $C_{11}H_{11}O_5NCl_2 = O_2N \cdot CCl_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure, Methylalkohol und HCl (Z., N., *A.* **278**, 196). — Prismen oder Tafeln (aus Äther-Benzin). F: 89°.

12. ***6-Oxy-3-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-äthyl-benzoesäure, 5-Äthyl-salicylsäure***[1]) $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel (vgl. No. 15). *B.* Durch Behandeln von p-Äthyl-phenol mit CO_2 und Natrium (BEILSTEIN, KUHLBERG, Ж. **2**, 273; *A.* **156**, 213). — F: 118—120°. — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

CO_2H / HO / C_2H_5

13. ***a-Oxy-m-tolylessigsäure, m-Tolylglykolsäure, 3-Methyl-mandelsäure*** $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Übergießen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. KCN und 1 Mol.-Gew. m-Toluylaldehyd, gelöst in Äther, mit 1 Mol.-Gew. Salzsäure; man erwärmt das Nitril mit 10 Tln. rauchender Salzsäure auf 60—70°, verdünnt mit heißem Wasser und kocht (BORNEMANN, *B.* **17**, 1469). — Blättchen (aus Benzol). F: 84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (bei 100°). Warzen.

14. ***a-Oxy-p-tolylessigsäure, p-Tolylglykolsäure, 4-Methyl-mandelsäure*** $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von p-Tolylglyoxylsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und NH_3 (CLAUS, KROSEBERG, *B.* **20**, 2050). Beim Behandeln der Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 680) mit Natronlauge (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3462). — Tafeln (aus Wasser). F: 145—146°; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin (C., K.). — Natrium- und Calciumsalz krystallisieren wasserfrei, Kalium- und Bariumsalz mit $^1/_2$ H_2O (C., K.).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-mandelsäure, Äthylalkohol und HCl (C., K., *B.* **20**, 2051). — Nadeln (aus Äther). F: 77°.

p-Toluylaldehyd-bis-[4-methyl-a-cyan-benzyl]-acetal, p-Xylylidenglykol-bis-[4-methyl-a-cyan-benzyläther] $C_{26}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH[O \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus dem Cyanhydrin des p-Toluylaldehyds bei 5-tägigem Stehen im Vakuum (STOLLÉ, *B.* **35**, 1591). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 178°.

a-Benzoyloxy-p-tolylessigsäure-nitril, Benzoyl-p-tolylglykolsäure-nitril $C_{16}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluylaldehyd und Benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1405). — Krystalle (aus Alkohol). F: 55—56°.

15. ***2-Oxy-x-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-x-äthyl-benzoesäure x-Äthyl-salicylsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (vgl. No. 12). *B.* Beim Behandeln von Phlorol (Bd. VI, S. 471) mit CO_2 und Natrium (OLIVERI, *G.* **13**, 267). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 112°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Schüppchen.

16. ***5-Oxy-1.3-dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzoesäure, 4-Oxy-vic.-m-xylylsäure***[2]) $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit alkoh. Kali (RABE, SPENCE, *A.* **342**, 351). — Sechsseitige Täfelchen (aus Wasser). F: 185° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform.

CH_3 / CO_2H / HO / CH_3

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1285) mit Brom in Chloroform bei

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

[2]) Bezifferung der vic.-m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

0° und erhitzt das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade; daneben entsteht eine Verbindung $(C_9H_8O_3)_x$ (NOYES, *Am.* **20**, 796; RABE, SPENCE, *A.* **342**, 349). — Tafeln (aus Alkohol). F: 98° (N.).

17. ***6-Oxy-2.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-2.4-dimethyl-benzoesäure, 6-Oxy-asymm.-m-xylylsäure***[1], ***4.6-Dimethyl-salicylsäure***[2]) $C_9H_{10}O_3$, siehe nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, CH_3, CH_3)

6-Sulfhydryl-2.4-dimethyl-benzoesäure, 6-Mercapto-asymm.-m-xylylsäure[1]) $C_9H_{10}O_2S = HS\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-1-cyan-benzol-sulfinsäure-(6) (Syst. No. 1513) durch saure Reduktionsmittel (Höchster Farbw., D. R. P. 216269; *C.* **1909** II, 1951). — Lösung in warmer konz. Schwefelsäure dunkelbraunoliv.

18. ***3 oder 5-Oxy-1.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(2) (?), 6 oder 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzoesäure (?), 6 oder 4-Oxy-p-xylylsäure (?)***[3]) $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2H$[4]). *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-1.4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 494) mit Natrium und Kohlensäure bei 180° (OLIVERI, *G.* **12**, 166). — Seideglänzende Nadeln. F: 137°; wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (O.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6{,}00\times 10^{-4}$ (MAGNANINI, *G.* **23** I, 231). — $Ba(C_9H_9O_3)_2+4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (O.).

19. ***5-Oxy-1.2-dimethyl-benzol-carbonsäure-(4), 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure, 6-Oxy-asymm.-o-xylylsäure***[5]), ***4.5-Dimethyl-salicylsäure***[2]) $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JACOBSEN, *B.* **12**, 434. — *B.* Beim Schmelzen von Pseudocumenol (5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol) mit Kali (REUTER, *B.* **11**, 30). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(5) mit Kali, in kleiner Menge neben Pseudocumenol (REUTER). — Prismen bezw. Nadeln. F: 199°; verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen; wenig löslich in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform (J.). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung (R.). — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220° in CO_2 und 3.4-Dimethyl-phenol (J.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Kleine Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 1,135 Tle. Salz; in der Wärme bedeutend mehr (J.).

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, HO, CO_2H)

6-Oxy-4-methyl-3-chlormethyl-benzoesäure (?), 3^1-Chlor-6-oxy-asymm.-o-xylylsäure (?), Chlormethyl-m-kresotinsäure $C_9H_9O_3Cl = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Kresotinsäure (S. 233) und dem aus Salzsäure und Formaldehyd entstehenden Produkt, sog. Chlormethylalkohol (Bd. I, S. 580), in Gegenwart von konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — F: 192°.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_3Cl = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Kresotinsäure-äthylester (S. 235) und dem aus Salzsäure und Formaldehyd entstehenden Produkt, sog. Chlormethylalkohol, in Gegenwart von konz. Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 796). — F: 169°.

20. ***6-Oxy-1.2-dimethyl-benzol-carbonsäure-(4), 5-Oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure, 5-Oxy-asymm.-o-xylylsäure***[5]) $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. konz. Schwefelsäure bei 85° auf Dicampherylsäure $C_{18}H_{20}O_6$ (Syst. No. 1357) (PERKIN, *Soc.* **75**, 187). — Tafeln (aus Eisessig). F: 203—204°. Sublimiert zum Teil unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in heißem Wasser und Eisessig, schwer in Chloroform, Petroläther, Benzol, CS_2 und kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — Die Säure bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 230—235° größtenteils unverändert. Bei der Destillation des Calciumsalzes mit Kalk entsteht 2.3-Dimethyl-phenol. Beim Erhitzen der Methyläthersäure, gelöst in Sodalösung, mit $KMnO_4$ entsteht 6-Methoxy-2-methyl-terephthalsäure. — $AgC_9H_9O_3$. Amorpher weißer Niederschlag. Erleidet beim Erhitzen leicht Zersetzung.

(Formel: Benzolring mit CH_3, HO, CH_3, CO_2H)

---

[1]) Bezifferung der asymm. m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.
[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.
[3]) Bezifferung der p-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 534.
[4]) Zufolge der Angaben von STOLLÉ, KNEBEL (*B.* **54**, 1215, 1220), die erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen sind, schmilzt die (auf anderem Wege dargestellte) 3-Oxy-1.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(2) bei 195°.
[5]) Bezifferung der asymm. o-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 535.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt den Methylester der 5-Oxy-asymm.-o-xylylsäure mit Natriummethylat und CH_3I und verseift den so gebildeten Methylester der Methyläthersäure mit überschüssigem methylalkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* **75**, 193). — Prismen (aus Essigester). F: 170—171°. Unzersetzt destillierbar. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, wenig in CS_2 und Petroläther, leicht in Eisessig, Chloroform, Methylalkohol, Essigester.

Äthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt den Äthylester der 5-Oxy-asymm.-o-xylylsäure mit C_2H_5I und alkoh. Natriumäthylat auf 120—130° und verseift das Produkt mit siedendem alkoh. Kali (P., *Soc.* **75**, 194). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 173—174°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol, Essigester.

Acetat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der 5-Oxy-asymm.-o-xylylsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (P., *Soc.* **75**, 189). — Sternförmige Gruppen. F: 141—142°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Petroläther.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Oxy-asymm.-o-xylylsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (P., *Soc.* **75**, 188). — Blättchen (aus Benzol). F: 148—149°.

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Oxy-asymm.-o-xylylsäure mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure (P., *Soc.* **75**, 189). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 134—135°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Petroläther.

Äthylester der Äthyläthersäure $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Äthyläthersäure. — Prismen. F: 50—51°; leicht löslich in Methylalkohol, Petroläther, Benzol, Chloroform und CS_2 (P., *Soc.* **75**, 194).

2.6-Dibrom-5-oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure, 2.6-Dibrom-5-oxy-asymm.-o-xylylsäure $C_9H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf 5-Oxy-asymm.-o-xylylsäure (P., *Soc.* **75**, 191). — Prismen (aus Methylalkohol + Chloroform). F: 204—205°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

2.6-Dinitro-5-oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure, 2.6-Dinitro-5-oxy-asymm.-o-xylylsäure $C_9H_8O_7N_2 = HO \cdot C_6(NO_2)_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man gibt kleine Mengen der 5-Oxy-asymm.-o-xylylsäure zu gelinde erwärmter konz. Salpetersäure (P., *Soc.* **75**, 190). — Gelbe Tafeln (aus Wasser). Färbt sich bei 195° dunkel und zersetzt sich bei 203—205° unter Gasentbindung. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform. — $Ag_2C_9H_6O_7N_2$. Dunkelrote Krystalle. In Wasser ziemlich leicht löslich unter Zersetzung.

21. ***2-Oxy-3.5-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2-Oxy-symm.-m-xylylsäure***[1]**,** ***2-Oxy-mesitylensäure***[1]**,** ***3.5-Dimethyl-salicylsäure***[2] $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [β-Methyl-γ-äthyl-allyliden]-malonsäuredimethylester (Bd. II, S. 807) mit 10%iger alkoh. Natronlauge (MEERWEIN, *A.* **358**, 83). Beim Schmelzen von Mesitol (2.4.6-Trimethyl-phenol) mit Kali (JACOBSEN, *A.* **195**, 274), neben wenig 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (J., *A.* **206**, 197. 201). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Mesitylen-eso-sulfonsäure (Syst. No. 1523) mit 3 Tln. Ätzkali auf 240—250° (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* **150**, 333); hierbei ist Mesitol Zwischenprodukt (J., *A.* **206**, 200). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Mesitylen-eso-disulfonsäure (Syst. No. 1537) mit Kali auf 250° (BARTH, HERZIG, *M.* **1**, 812). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der 3.5-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1585a) mit Kali (REMSEN, BROUN, *Am.* **3**, 220). Durch Versetzen von 2-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure (Syst. No. 1905), gelöst in sehr verd. Schwefelsäure, mit KNO_2-Lösung und Destillation der Lösung mit Wasserdampf (J., *B.* **11**, 2055). — *Darst.* Durch Einw. von CO_2 und Natrium auf 2.4-Dimethyl-phenol (JACOBSEN, *B.* **14**, 44). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 180° (M.), 179° (korr.) (J., *A.* **195**, 276). Sublimiert leicht in Nadeln (F., Ho.; J., *A.* **195**, 276). Mit Wasserdämpfen sehr langsam flüchtig (F., Ho.). Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform (J., *A.* **195**, 276). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung (J., *A.* **195**, 276). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200—205° in CO_2 und 2.4-Dimethyl-phenol (J., *B.* **11**. 2052; *A.* **195**, 279); ebenso bei raschem Schmelzen mit Kali bei hoher Temperatur

CO_2H, OH, CH_3, CH_3

[1]) Bezifferung der symm. m-Xylylsäure (Mesitylensäure) in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.
[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

(J., *A.* **206**, 199). Geht bei längerem Erhitzen mit Ätzkali auf relativ tiefe Temperatur in 2-Oxy-5-methyl-isophthalsäure und dann sehr langsam in Oxy-trimesinsäure über (J., *A.* **195**, 285; **206**, 201).

$NH_4C_9H_9O_3$. Vierseitige Prismen (JACOBSEN, *A.* **195**, 278). — $KC_9H_9O_3$. Nadeln (J.). — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + aq$. Nadeln mit $5H_2O$; leicht löslich in heißem Wasser (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* **150**, 336). Enthält $4H_2O$ (J.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + aq$. Enthält $5H_2O$ (F., H.; J.), $6H_2O$ (BARTH, HERZIG, *M.* **1**, 813). Rechtwinklige Blätter; mäßig löslich in kaltem Wasser; färbt sich bei 140—150° schwarzgrau, infolge von Oxydation (J.). — $Zn(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen oder würfelähnliche Krystalle (J.).

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Säure (JACOBSEN, *A.* **195**, 278). — Flüssig.

2-Oxy-5-methyl-3-chlormethyl-benzoesäure (?), 3¹-Chlor-2-oxy-symm.-m-xylylsäure (?), Chlormethyl-p-kresotinsäure $C_9H_9O_3Cl = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Kresotinsäure (S. 227) und dem aus Formaldehyd und Salzsäure entstehenden sog. Chlormethylalkohol (Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — F: 169°.

22. ***4-Oxy-3.5-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure, 4-Oxy-symm.-m-xylylsäure*** [1], ***4-Oxy-mesitylensäure*** [1] $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Mesitol (2.4.6-Trimethyl-phenol) mit Kali, neben dem Hauptprodukt 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (JACOBSEN, *A.* **206**, 197, 201). Man dampft 1 Tl. 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd mit Kalilauge aus 10 Tln. KOH und 10 Tln. H_2O ein, bis die Schmelze keinen Wasserdampf mehr entwickelt (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 372). Beim Schmelzen von 3.5-Dimethyl-benzoesäure-sulfamid-(4) (Syst. No. 1585a) mit Kali (JACOBSEN, *B.* **12**, 606) oder Natron (J., *A.* **206**, 175). Beim Behandeln von 4-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure (Syst. No. 1908), gelöst in sehr verd. Schwefelsäure, mit KNO_2 in der Wärme (J., *B.* **12**, 608). — Haarfeine, sehr lange Nadeln (aus Wasser). F: 218° (unkorr.) (TH., EI.), 223° (korr.); mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; sublimierbar; fast unlöslich in Chloroform und kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, leicht in Alkohol und Äther (J., *B.* **12**, 607). — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in CO_2 und 2.6-Dimethyl-phenol (J., *B.* **12**, 607; **21**, 2829). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Dünne Prismen. Mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (J., *B.* **12**, 607).

CO_2H / CH_3 — ring — CH_3 / OH

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Sehr lange Nadeln (aus Wasser). F: 130° (JACOBSEN, *B.* **12**, 608).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 113° (J., *B.* **12**, 608).

Iminoäthyläther $C_{11}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus dem Nitril der 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure in Alkohol durch HCl; man zersetzt es mit wäßr. Natriumacetatlösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 371). — Krystalle (aus Benzol). F: 144° (Zers.). Löslich in Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge das Nitril zurück. — $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$. Weißes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

Nitril, 4-Cyan-vic.-m-xylenol [2] $C_9H_9ON = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Iminoäthers (s. o.) mit verd. Natronlauge (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 372). Man läßt die konz. methylalkoholische Lösung seines Acetats (s. u.) mit geringem Überschusse an alkoh. Kali 1 Stde. kochen oder über Nacht stehen (TH., E., *A.* **311**, 370). — Nadeln (aus Ligroin). F: 126°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien, Alkohol, Äther und Benzol, mit dem es benzolhaltige Krystalle vom Schmelzpunkt 111,5° liefert. — Wird beim Kochen mit verd. Säuren oder Alkalien nicht verseift. Erst beim Schmelzen mit KOH entsteht 4-Oxy-mesitylensäure.

Acetat des Nitrils $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 115) oder dessen Diacetylverbindung mit Acetanhydrid (TH., E., *A.* **311**, 370). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98°.

23. ***Alorcinsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_8H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Orcin und 4-Oxy-benzoesäure, beim Schmelzen von Socotra-Aloe (Syst. No. 4742) mit Ätznatron (WESELSKY, *A.* **167**, 65). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt lufttrocken bei 97° und nach dem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 bei 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Geht bei der Destillation in das Anhydrid $C_{18}H_{18}O_5$ (S. 267) über. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die alkal. Lösungen der Säure

---

[1] Bezifferung der symm. m-Xylylsäure (Mesitylensäure) in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

[2] Bezifferung des vic.-m-Xylenols in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 485.

färben sich an der Luft intensiv kirschrot. Mit einer geringen Menge eines Alkalihypochlorites tritt Purpurfärbung ein. — Alorcinsäure reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung und nach Neutralisierung Silbernitratlösung. Zerfällt beim Schmelzen mit 3 Tln. Ätzkali in Essigsäure und Orcin. — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther und Alkohol. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Längliche Nadeln. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln.

Acetat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_8H_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alorcinsäure und Acetylchlorid (WESELSKY, *A.* **167**, 72). — Nadeln (aus verd. Alkohol), mit $1H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt unter Zersetzung bei 125°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser. — Zerfällt bei der Destillation in Essigsäure und Alorcinsäureanhydrid.

Anhydrid $C_{18}H_{18}O_5$. *B.* Bei der Destillation der Alorcinsäure (WESELSKY, *A.* **167**, 68). — F: 138°. Sublimiert in Blättchen. Löst sich langsam in siedendem Wasser, rascher in Gegenwart von kohlensauren Alkalien unter Übergang in Alorcinsäure.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$.

1. *γ-Oxy-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure* $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (γ-Phenyl-butyrolacton, Syst. No. 2463) entsteht beim Behandeln von γ-Brom-γ-phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 539) mit Soda oder bei kurzem Kochen mit Wasser (FITTIG, JAYNE, *A.* **216**, 103); man kocht es mit Barytwasser und zerlegt das dabei erhaltene Bariumsalz der γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure in eisgekühlter Lösung mit Salzsäure (FI., J.). Das Lacton entsteht auch durch Kochen der β-Benzal-propionsäure (Bd. IX, S. 612) mit einem Gemisch von 1 Vol. konz. Salzsäure und 3 Vol. Wasser (FITTIG, HADORFF, *A.* **334**, 117), oder mit einem Gemisch von 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser (H. ERDMANN, *A.* **227**, 258). Das Lacton wird ferner erhalten, wenn man β-Benzoyl-propionsäure (Syst. No. 1291) in verd. Natronlauge löst und zu der Lösung Natriumamalgam unter zeitweiser Neutralisation durch verd. Schwefelsäure hinzugibt, nach der Beendigung der Reduktion mit Salzsäure ansäuert und kurze Zeit kocht (FITTIG, LEONI, *A.* **256**, 84; FI., GINSBERG, *A.* **299**, 14, 15; vgl. BURCKER, *A. ch.* [5] **26**, 455; v. PECHMANN, *B.* **15**, 890). Auch die Reduktion von β-Benzoyl-acrylsäure (Syst. No. 1296) mit Natriumamalgam führt zu γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 141; *A. ch.* [8] **15**, 300). Das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure entsteht beim Kochen von Phenylitaconsäure (Bd. IX, S. 899) mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) (FITTIG, LEONI, *A.* **256**, 73, 74) oder auch beim Kochen von γ-Phenyl-paraconsäure $C_6H_5\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2$ / O————CO (Syst. No. 2619) mit einer verdünnten, aus 1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. Wasser (H. ERDMANN, *A.* **228**, 178) oder aus 1 Vol. H_2SO_4 und 3 Vol. Wasser (LESSER, *A.* **288**, 193) bereiteten Schwefelsäure. — Krystalle (aus Alkohol oder CS_2). F: 75° (FI., J.). Löslich in Alkohol, Äther, CS_2 (FI., J.). Löslich in kalter Sodalösung (FI., J.). — Zerfällt bei 65—70° langsam in Wasser und das Lacton (FI., J.). Geht beim Erwärmen mit Wasser bei mäßiger Wärme unverändert in Lösung; wird beim Erwärmen mit Wasser über 80° unter Bildung des Lactons gespalten; diese Spaltung erfolgt rasch beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser (FI., J.). Geht bei der Oxydation mit CrO_3, verd. Salpetersäure oder $KMnO_4$ in β-Benzoyl-propionsäure über (BU.). Wird von HI bei 150° zu γ-Phenylbuttersäure reduziert (BU.). — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (FI., J.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle (BU.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Spröde, gummiartige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (FI., J.).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von γ-Phenyl-butyrolacton mit absol. Alkohol in Gegenwart wasserfreien Chlorwasserstoffs (FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **95**, 1009). — Flüssig. Kp_{12}: 152—153°. Verseifungsgeschwindigkeit: F., H.

Amid $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus γ-Phenyl-butyrolacton und wäßr. Ammoniak (FITTIG, MORRIS, *A.* **256**, 156). — Wasserfreie Prismen (aus Alkohol). Scheidet sich aus Wasser in Prismen mit $1H_2O$ aus, das bei 50° oder im Exsiccator entweicht. Die wasserhaltige Verbindung beginnt bei 40° zu schmelzen. Schmilzt wasserfrei bei 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in siedendem Wasser und Chloroform, schwer in Äther. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. Äußerst unbeständig.

β-Nitro-γ-acetoxy-γ-phenyl-buttersäure-methylester $C_{13}H_{15}O_6N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem β-Benzal-propionsäure-methylester-pseudonitrosit (Bd. IX, S. 613) durch Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (WIELAND, *A.* **329**, 253). — Farblose prismatische Krystalle (aus Methylalkohol). F: 89°. Leicht löslich, außer in Wasser. — Beim Erwärmen mit Alkalien wird Benzaldehyd abgespalten.

2. ***β-Oxy-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzyl-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Linksdrehende Form. *B.* Im tierischen Organismus nach subcutaner Injektion von γ-phenyl-buttersaurem Natrium (DAKIN, *C.* **1908** II, 1885). — Wird im Organismus weiter oxydiert und in Phenacetursäure übergeführt.

b) Inaktive Form. *B.* In geringer Menge bei längerem Kochen von β-Benzal-propionsäure (Bd. IX, S. 612) mit 10 Mol.-Gew. 10%iger Natronlauge, neben wenig γ-Phenyl-crotonsäure (Bd. IX, S. 614) (FITTIG, LUIB, *A.* **283**, 297, 302, 305). — Tafeln (aus Äther). Fast unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und CS_2, ziemlich leicht in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$. — Bei der Destillation erhält man neben viel unveränderter β-Oxy-γ-phenyl-buttersäure β-Benzal-propionsäure, γ-Phenyl-crotonsäure und sehr geringe Mengen neutraler öliger Produkte. — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Graue Blättchen (aus Wasser). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Krystalle (aus heißer, konzentrierter wäßr. Lösung). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (aus kalter wäßr. Lösung). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Drusen (aus Wasser). Leichter löslich in Wasser als das Calciumsalz.

3. ***α-Oxy-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzyl-milchsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylbrenztraubensäure (Syst. No. 1291) durch Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam in wäßr. Lösung im CO_2-Strome (FITTIG, PETKOW, *A.* **299**, 32). — Blätter (aus viel Äther durch Ligroin). F: 104,5—105°. Leicht löslich in Äther, schwer in Benzol und CS_2, unlöslich in Ligroin. — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Weißer lichtempfindlicher Niederschlag. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

γ-Brom-α-oxy-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{11}O_3Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Zimtaldehydcyanhydrin (S. 309) durch Einw. von HBr und Verseifung (BIEDERMANN, *B.* **24**, 4074; vgl. FITTIG, *A.* **299**, 4). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°; leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin (B.).

β.γ-Dibrom-α-oxy-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzalmilchsäure (S. 308) in Äther und Brom in Chloroform (FITTIG, PETKOW, *A.* **299**, 26). — Prismen (aus Chloroform). Schmilzt bei 155° unter Gasentwicklung zu einer rotvioletten Flüssigkeit. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, Benzol und CS_2, leicht in warmem Chloroform. — Geht schon durch Auflösen in warmem Wasser in das Lacton $C_6H_5\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH\cdot OH$ (O———CO) (Syst. No. 2510) über.

Acetat $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff oder von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf β.γ-Dibrom-α-oxy-γ-phenyl-buttersäure (THIELE, MAYR, *A.* **306**, 192, 193). — Weißes Pulver (aus Eisessig). Färbt sich bei ca. 180° rötlich und schmilzt bei ca. 207° unter Zersetzung.

Nitril $C_{10}H_9ONBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Man versetzt eine stark gekühlte Lösung von 100 g Zimtaldehydcyanhydrin (S. 309) in 500 g Chloroform mit 100 g Brom (E. FISCHER, STEWART, *B.* **25**, 2556). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 140°. — Beim Kochen mit HCl entsteht das Lacton $C_6H_5\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH\cdot OH$ (O———CO).

Acetat des Nitrils $C_{12}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus β.γ-Dibrom-α-oxy-γ-phenyl-buttersäure-nitril und Acetanhydrid bei Gegenwart geringer Mengen H_2SO_4 (THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 210). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 166° bis 167°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, Benzol, Alkohol und Eisessig.

4. ***β-Oxy-β-phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Methyl-allyl-phenyl-carbinols (Bd. VI, S. 581) mit einer 4%igen Lösung von $KMnO_4$ (auf 1 Mol.-Gew. Carbinol 4 At.-Gew. Sauerstoff) (ARBUSOW, Ж. **33**, 44; *C.* **1901** I, 998). — Nädelchen. F: 50—53°. — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Warzenförmige Aggregate. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Feinkrystallinisches Pulver. — $Zn(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Kryställchen.

Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$, vielleicht Verbindung von 1 Mol. β-Oxy-β-phenyl-buttersäure mit 1 Mol. der bei 97—98° schmelzenden β-Methyl-zimtsäure (vgl. Bd. X, S. 614) $C_{10}H_{12}O_3 + C_{10}H_{10}O_2$. *B.* Wurde in zwei Fällen an Stelle von β-Methyl-zimtsäure erhalten, als der aus Acetophenon und Jodessigester in Gegenwart von Magnesium entstehende rohe β-Oxy-β-phenyl-buttersäureester destilliert, dann verseift und die erhaltene ölige Säure einige Zeit erhitzt wurde (SCHROETER, WÜLFING, *B.* **40**, 1593). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62°. Entfärbt Brom und $KMnO_4$. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; aus dieser Lösung wird durch Eis β-Methyl-zimtsäure gefällt.

5. *α-Oxy-β-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-β-phenyl-buttersäure* $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

β-Brom-α-oxy-β-phenyl-buttersäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_3Br = C_6H_5\cdot CBr(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-glycidsäureester $C_6H_5\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (mit $\cdot O \cdot$-Brücke) beim Einleiten von Bromwasserstoff (CLAISEN, *B.* **38**, 706). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 82—83°.

6. *α-Oxy-α-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-α-phenyl-buttersäure, Äthyl-phenyl-glykolsäure* $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 629; *A. ch.* [7] **27**, 558). — Nadeln (aus Wasser). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol, ziemlich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und Phenylglyoxylsäureäthylester (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 557). — Blaßgelbe, wenig bewegliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 143°. Geruch stark, wenig angenehm.

7. *α-[2-Oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-isobuttersäure* $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

β-[2-Methoxy-phenyl]-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von cis- oder trans-β-[2-Methoxy-phenyl]-methacrylsäure (S. 310, 311) mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **39**, 432). — Undeutliche Krystalle, zuweilen durchsichtige Prismen (aus Ligroin). F: 55—56°. Destilliert unter geringer Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Wasser, äußerst leicht in Alkohol, CS_2 und Eisessig. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + xH_2O$. Tafeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Wird bei 100° wasserfrei.

α.β-Dibrom-β-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-isobuttersäure $C_{11}H_{10}O_3Br_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von cis- oder trans-β-[2-Methoxy-phenyl]-methacrylsäure mit Bromdämpfen (PERKIN, *Soc.* **39**, 434). — Krystallpulver (aus Chloroform). F: ca. 200°. Wenig löslich in kaltem Chloroform, mäßig in heißem Wasser, leicht, aber nicht unzersetzt, löslich in Alkohol; kaum löslich in kaltem Ammoniak. — Zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Wasser.

8. *α-[3-Oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-[3-Oxy-phenyl]-isobuttersäure* $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. β-[3-Oxy-phenyl]-methacrylsäure mit 45 Tln. Wasser uud 40 Tln. 4%igem Natriumamalgam auf 100° (WERNER, *B.* **28**, 2000). — Spieße (aus Benzol + Ligroin). F: 63°. Unlöslich in Ligroin.

9. *α-Oxy-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-isobuttersäure* $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (vgl. auch No. 11 auf S. 270). *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von α-Benzoyl-propionsäure-äthylester (Syst. No. 1291) mit Natriumamalgam (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 159). Der Äthylester (S. 270) entsteht durch Einw. von 50 g α-Brom-propionsäure-äthylester auf 31 g Benzaldehyd in Gegenwart von granuliertem Zink und Zersetzung des Reaktionsproduktes $C_6H_5\cdot CH(O\cdot ZnBr)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 270) mit Wasser; man verseift ihn mit Barytwasser (DAIN, Ж. **28**, 597; **29**, 597; *C.* **1898** I, 668). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 95° (P., STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1010 Anm.; D., Ж. **28**, 597; **29**, 598; *C.* **1898** I, 668). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und in warmem Wasser, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Ligroin (P., C., *Soc.* **49**, 160). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 4,66 Tle. β-Oxy-β-phenyl-isobuttersäure (D., Ж. **29**, 601; *C.* **1898** I, 668). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,47\times 10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. **28**, 668; *Ph. Ch.* **22**, 176). — Zerfällt bei 280° in CO_2 und Propenylbenzol (Bd. V, S. 481) (P., ST., *Soc.* **59**, 1010). Gibt mit Acetylchlorid bei 100° oder mit Essigsäureanhydrid bei 180° α-Methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 615) (D., Ж. **29**, 607, 608; *C.* **1898** I, 674). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., C., *Soc.* **49**, 160; D., Ж. **29**, 604; *C.* **1898** I, 668). — $NaC_{10}H_{11}O_3 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., Ж. **29**, 602; *C.* **1898** I, 668). — Kupfersalz. Blaugrüner Gummi. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser (D., Ж. **29**, 604; *C.* **1898** I, 668). — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Krystallinischer Niederschlag (P., C., *Soc.* **49**, 160). Löslich in heißem, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (D., Ж. **29**, 604; *C.* **1898** I, 668). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem (D., Ж. **29**, 602; *C.* **1898** I, 668). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nädelchen oder Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (D., Ж. **29**, 603; *C.* **1898** I, 668). — $Zn(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (D., Ж. **29**, 603; *C.* **1898** I, 668). — Bleisalz. Dünne Schuppen. Schmilzt beim Erhitzen mit Wasser und wird dann warzenförmig (D., Ж. **29**, 604; *C.* **1898** I, 668).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Gelbes, schwer bewegliches Öl. Wird durch Barytwasser verseift (DAIN, Ж. **28**, 597; **29**, 599; *C.* **1898** I, 668). — Verbindung $C_{12}H_{15}O_3BrZn = C_6H_5\cdot CH(O\cdot ZnBr)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin; mit Wasser entsteht β-Oxy-β-phenyl-isobuttersäure-äthylester (D., Ж. **28**, 597; *C.* **1897** II, 349).

10. ***β-Oxy-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, α-Oxy-β-phenyl-isobuttersäure, α-Benzyl-milchsäure, Methyl-benzyl-glykolsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ (vgl. auch No. 11). *B.* Man erhitzt die Natriumdisulfitverbindung des Methyl-benzyl-ketons mit einem Gemisch von 1 Tl. KCN, 1 Tl. H_2O und 10 Tln. Alkohol eine Stunde im geschlossenen Gefäß auf 100°, filtriert und kocht das Filtrat mit Salzsäure (MICHAEL, GABRIEL, *B.* **12**, 815). — Prismen (aus Benzol). F: 97—99°. Sehr leicht löslich in lauem Wasser und Alkohol. — Entwickelt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Kohlenoxyd.

11. ***Derivat,*** das entweder der ***α-Oxy-α-phenyl-propan-β-carbonsäure*** (No. 9) oder der ***β-Oxy-α-phenyl-propan-β-carbonsäure*** (No. 10) angehört.

α-Brom-β-oxy- oder β-Brom-α-oxy-β-phenyl-isobuttersäure $C_{10}H_{11}O_3Br = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CBr(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot CHBr\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α.β-Dibrom-β-phenyl-isobuttersäure (Bd. IX, S. 543) mit Wasser (KÖRNER, *B.* **21**, 276). — F: 148°.

12. ***β-Oxy-β-o-tolyl-propionsäure, β-o-Tolyl-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Phenylsulfon-β-o-tolyl-propionsäure $C_{16}H_{16}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2,5 g 2-Methyl-zimtsäure und 2 g Thiophenol mit 15 ccm mit HCl gesättigtem Eisessig im Rohr 9 Stdn. auf 100°, dann 18 Stdn. auf 110—120° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$ in CCl_4 (POSNER, *B.* **40**, 4793). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, weniger in heißem Wasser.

13. ***2-Oxy-3-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-propyl-benzoesäure, 3-Propyl-salicylsäure***[1] $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von o-Propyl-phenol mit Natrium und CO_2 bei 140° (SPICA, *G.* **8**, 421; *J.* **1878**, 585). — Nädelchen (aus Wasser). F: 93—94°. — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Niederschlag. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Schuppen. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, -OH, $-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$]

14. ***6-Oxy-3-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-propyl-benzoesäure, 5-Propyl-salicylsäure***[1] $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von p-Propyl-phenol mit Natrium und CO_2 bei 140° (SPICA, *G.* **8**, 415; *J.* **1878**, 585). — Nadeln (aus Wasser). F: 98°. Schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $AgC_{10}H_{11}O_3$. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Schuppen. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Tafeln.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO-, $-CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$]

15. ***β-Oxy-β-m-tolyl-propionsäure, β-m-Tolyl-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Phenylsulfon-β-m-tolyl-propionsäure $C_{16}H_{16}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Phenylsulfon-β-o-tolyl-propionsäure (s. o.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 235—236° (POSNER, *B.* **40**, 4793).

16. ***α-Oxy-β-m-tolyl-propionsäure, β-m-Tolyl-milchsäure, m-Tolubenzyl-glykolsäure, m-Xylylglykolsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Wird bei der Zerlegung der Salze der m-Xylyltartronsäure durch Säuren erhalten (POPPE, *B.* **23**, 113). — Sirup. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2$.

17. ***β-Oxy-β-p-tolyl-propionsäure, β-p-Tolyl-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-p-tolyl-propionsäure (Syst. No. 1905) mit salpetriger Säure (POSNER, OPPERMANN, *B.* **39**, 3712). Der Äthylester entsteht, wenn man Bromessigester auf p-Toluylaldehyd und Zink einwirken läßt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt; man verseift ihn mit 7—8%iger Kalilauge oder konz. Barytwasser

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

(ANDRIJEWSKI, Ж. 40, 773; C. 1908 II, 1434). — Nadeln. F: 94—95° (A.; POSNER, Privatmitt.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Ligroin (A.). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 4-Methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 617) und 4-Methyl-styrol (Bd. V, S. 485) (A.). — $KC_{10}H_{11}O_3$ (bei 130—135° getrocknet). Tafeln (aus Alkohol). Hygroskopisch (A.). — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Amorph. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (A.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Kryställchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (P., O.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Ziemlich löslich in heißem Wasser (A.).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Flüssig. Kp_{19}: 178—180° (ANDRIJEWSKI, Ж. 40, 771; C. 1908 II, 1434).

β-Phenylsulfon-β-p-tolyl-propionsäure $C_{16}H_{16}O_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Phenylsulfon-β-o-tolyl-propionsäure (S. 270). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210° (vorheriges Sintern) (POSNER, *B.* 40, 4794).

18. ***2¹-Oxy-2-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3.3-Dimethylphthalid (Syst. No. 2463) mit konz. Kalilauge erhält man das Kaliumsalz der 2-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure; die Säure aus dem Salz abzuscheiden gelingt nicht, da sie sofort in das 3.3-Dimethyl-phthalid übergeht. Auch beim Einleiten von CO_2 in die Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich das Lacton aus (KOTHE, *A.* 248, 59). — $KC_{10}H_{11}O_3$. Nädelchen (aus Alkohol durch Äther). F: 197°.

19. ***2-Oxy-3-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-isopropyl-benzoesäure, 3-Isopropyl-salicylsäure***[1] $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Isopropyl-phenol (Bd. VI, S. 504), Natrium und CO_2 bei 150° (FILETI, *G.* 16, 126). — Nadeln (aus Wasser). F: 71—72°. Destilliert unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violettblau gefärbt. — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, $CH(CH_3)_2$]

20. ***6-Oxy-3-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-isopropyl-benzoesäure, 5-Isopropyl-salicylsäure***[1] $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von p-Isopropyl-phenol (Bd. VI, S. 505) mit Natrium und Kohlensäure bei 145° bis 150° (PATERNÒ, MAZZARA, *G.* 8, 389; *J.* 1878, 806). Beim Schmelzen von 2-Methyl-4-isopropyl-phenol (Bd. VI, S. 526) mit Kali (JESURUN, *B.* 19, 1415). — Flache Nadeln oder Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 120,5° (P., M.), 121° (J.). Unzersetzt flüchtig; wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (P., M.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung (P., M.). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° in CO_2 und p-Isopropyl-phenol (J.). — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Kryställchen (aus Wasser). Verändert sich schnell im Licht (P., M.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Körnige Krystalle. Leicht löslich (J.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Blättchen. Fühlt sich fettig an (P., M.). — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Blaßrosa Kryställchen (aus Wasser). Wenig löslich in siedendem Wasser (P., M.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, $CH(CH_3)_2$]

21. ***3¹-Oxy-3-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3½-stdg. Schütteln von 25 g m-Cymol (Bd. V, S. 419) mit 100 g $KMnO_4$, gelöst in 3,3 Liter Wasser (WALLACH, *A.* 275, 159). — Blättchen (aus Wasser). F: 123—124°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $AgC_{10}H_{11}O_3$. Nadeln.

22. ***2-Oxy-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure, 2-Oxy-cuminsäure***[2], ***4-Isopropyl-salicylsäure***[1] (Isooxycuminsäure) $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Carvacrol (Bd. VI, S. 527) mit 5 Tln. KOH auf ca. 200° (BAYRAC, *Bl.* [3] 13, 982; vgl. JACOBSEN, *B.* 11, 1061). Durch Erhitzen von Carvacroxyessigsäure (Bd. VI, S. 530) mit NaOH auf 250—260° (LEDERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* 4, 151). Beim längeren Schmelzen des Natriumsalzes der 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1523) mit Ätzkali (J., *B.* 12, 432). Beim Behandeln von 2-Oxy-4-isopropenyl-benzoesäure (S. 312) in Sodalösung mit Natriumamalgam (HEYMANN, KOENIGS, *B.* 19, 3314). Beim Kochen von 2-Oxy-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, $CH(CH_3)_2$]

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.
[2]) Bezifferung der Cuminsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

(Syst. No. 1108) mit konz. Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor (H., K., *B.* **19**, 3312). Aus 2-Amino-cuminsäure (Syst. No. 1905) durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoniumverbindung mit siedendem Wasser (WIDMAN, *B.* **19**, 270). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 93° (J., *B.* **11**, 1061; B.), 93—94° (W.), 96—97° (H., K.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform; die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rotviolette Färbung (J., *B.* **11**, 1061). — Zerfällt bei der trocknen Destillation oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 190° in CO_2 und m-Isopropyl-phenol (Bd. VI, S. 505) (J., *B.* **11**, 1062). — Calciumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich (J., *B.* **11**, 1061). — Bariumsalz. Kleine Tafeln oder kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J., *B.* **11**, 1061).

5-Nitro-2-methoxy-4-isopropyl-benzoesäure, 5-Nitro-2-methoxy-cuminsäure $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Methyläthers des 4-Nitro-carvacrols (Bd. VI, S. 531) mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* **10**, 235; *J.* **1880**, 664). — Gelbliche Krystalle. F: 145—146°. — $Ba(C_{11}H_{12}O_5N)_2 + 2^1/_2H_2O$.

23. ***3-Oxy-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Oxy-cuminsäure***[1] (Thymooxycuminsäure) $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Schmelzen von Thymol mit Ätzkali (BARTH, *B.* **11**, 1571). Durch Erwärmen einer alkal. Lösung von thymylschwefelsaurem Kalium (Bd. VI, S. 539) mit $KMnO_4$-Lösung und Erwärmen des Oxydationsproduktes mit Salzsäure auf dem Wasserbade (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **19**, 3307). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in neutrale Lösungen des Nitrats oder des Hydrochlorids der 3-Amino-cuminsäure (v. LIPPMANN, LANGE, *B.* **13**, 1663; vgl. CAHOURS, *A.* **109**, 20). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 138—140° (v. LI., LA.), 141—143° (B.). Destilliert oberhalb 300° zum Teil unzersetzt; der Destillationsrückstand enthält eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ (s. u.) (B.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (C.; B.). Wird von konz. Salzsäure bei 200° nicht angegriffen (B.). Beim Glühen mit Ätzkalk entstehen phenolartige und anisolartige Verbindungen (B.). Bei längerem Schmelzen mit Ätzkali entstehen Oxyterephthalsäure und 3-Oxy-benzoesäure (B.). — $NaC_{10}H_{11}O_3 + 2^1/_4H_2O$. Große, sehr leicht verwitternde Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser (B.). — $Na_2C_{10}H_{10}O_3 + 1^1/_2H_2O$ (über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet). Zerfließliche Nadeln (B.). — $AgC_{10}H_{11}O_3$ (C.; v. LI., LA.). Niederschlag. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$ (bei 130°). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (B.). — $Cd(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Äther (B.).

[Formel: CO_2H / Benzolring / $-OH$ / $CH(CH_3)_2$]

Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Oxy-cuminsäure bis zum Sieden und Auskochen des nicht flüchtigen Rückstandes mit Wasser (BARTH, *B.* **11**, 1576). — Amorph. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Kalilauge. — Geht beim Kochen mit Kalilauge in 3-Oxy-cuminsäure über.

3-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure-äthylester, 3-Oxy-cuminsäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Lösung der 3-Oxy-cuminsäure in Alkohol (BARTH, *B.* **11**, 1575). — Prismen (aus Wasser). F: 73—75°.

24. ***4¹-Oxy-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure, 4¹-Oxy-cuminsäure***[1] $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben Terephthalsäure bei der Oxydation einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von Cuminsäure in Natronlauge (D: 1,25) durch eine ziemlich konz. $KMnO_4$-Lösung (R. MEYER, *B.* **11**, 1284; *A.* **219**, 248, 250). Neben Terephthalsäure beim Erwärmen von Cuminalkohol (Bd. VI, S. 543) mit Kaliumpermanganat und Natronlauge (WIDMAN, *Öf. Sv.* **1887**, 519). Neben wenig Terephthalsäure bei der Oxydation von Cymol mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung auf dem Wasserbade (WIDMAN, BLADIN, *B.* **19**, 583). — Prismen (aus Wasser). Triklin pinakoidal (BECKENKAMP, *A.* **219**, 252; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 722). F: 155—156° (R. M., *A.* **219**, 249), 156—157° (W., B.). In heißem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (R. M., *A.* **219**, 249). — Wird von Chromsäuregemisch zunächst zu Acetophenon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1290) und dann zu Terephthalsäure oxydiert (R. M., *A.* **219**, 256). Beim Glühen mit Kalk entsteht etwas 1.4-Diphenyl-benzol (R. M., *A.* **219**, 266). 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure geht beim Kochen mit verd. Salzsäure, sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in 4-Isopropenyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 618) über (R. M., *A.* **219**, 270). Läßt man auf das Silbersalz der 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure CH_3I einwirken, so erhält man neben wenig (nicht näher untersuchtem) 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure-methylester vorwiegend 4-Isopropenyl-benzoesäure-methylester (R. M., *A.* **219**, 276). Beim Behandeln von 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure mit Methylalkohol und HCl entsteht nur 4-Isopropenyl-benzoesäure-methylester (R. M., *A.* **219**, 275). — Natriumsalz.

---

[1]) Bezifferung der Cuminsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (R. M., A. **219**, 252). — $Cu(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Blaue Nadeln. Schwer löslich in Wasser (R. M., A. **219**, 254). — $AgC_{10}H_{11}O_3 + {}^1/_4H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich auch in siedendem Wasser (R. M., A. **219**, 254). — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (R. M., A. **219**, 253). — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser; wird bei 110° wasserfrei und beginnt bei 150° sich zu zersetzen (R. M., A. **219**, 253). — Bleisalz. Weißer amorpher Niederschlag. Schmilzt in kochendem Wasser ohne sich zu lösen (R. M., A. **219**, 255).

4-[α-Äthoxy-isopropyl]-benzoesäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des Einwirkungsprodukts von Brom auf Cuminsäure mit alkoh. Kali (Czumpelik, *B.* **3**, 478).

4-[α-Oxy-isopropyl]-benzamid $C_{10}H_{13}O_2N = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzonitril beim längeren Stehen von Cuminsäurenitril mit einer wäßr. Lösung von $KMnO_4$ (Fileti, Abbona, *G.* **21** II, 400). Neben 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure bei der Oxydation von Cuminsäurenitril mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (F., A., *G.* **21** II, 400). — Nadeln (aus Wasser). F: 144—145°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — $Hg(C_{10}H_{12}O_2N)_2$. Kryställchen (aus Alkohol). F: ca. 240°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

4-[α-Oxy-isopropyl]-benzonitril $C_{10}H_{11}ON = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Bei ca. 3-wöchigem Stehen von 4 g Cuminsäurenitril mit 6,4 g $KMnO_4$ in 200 ccm Wasser, neben dem Amid (s. o.); je länger das Gemisch steht, um so mehr Amid wird gebildet (Fileti, Abbona, *G.* **21** II, 399). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51—52°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in warmem Petroläther.

2.5-Dibrom-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man tröpfelt 6,25 g $KMnO_4$, gelöst in 150 ccm Wasser, in eine heiße Lösung von 5 g 2.5-Dibrom-4-isopropyl-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 561) in 150 ccm 4%iger Natronlauge und erhitzt 12 Stdn. lang auf dem Wasserbade (Fileti, Basso, *G.* **21** I, 59; F., Boniscontro, *G.* **21** II, 390). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 214—215°; unlöslich in Wasser, CS_2 und Petroläther, wenig löslich in Chloroform und in kochendem Benzol, löslich in Alkohol, Aceton und Methylalkohol (F., Bo.). — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure in 2.5-Dibrom-4-isopropenyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 618) umgewandelt (F., Bo.). — $Ca(C_{10}H_9O_3Br_2)_2 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich (F., Bo.). — $Ba(C_{10}H_9O_3Br_2)_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich (F., Bo.). — $Mg(C_{10}H_9O_3Br_2)_2 + 5H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (F., Bo.).

Acetat $C_{12}H_{12}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dibrom-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure und Acetylchlorid (Fileti, Boniscontro, *G.* **21** II, 393). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 92°.

2-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_5N = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt 1 Tl. 2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure mit 20 Tln. Natronlauge (D: 1,25) und fügt konz. Kaliumpermanganatlösung hinzu (Widman, *B.* **19**, 271). Neben 3-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure und anderen Produkten beim Erwärmen von nitriertem Cuminylacetat (Bd. VI, S. 544) mit $KMnO_4$ und Natronlauge (W., *Öf. Sv.* **1887**, 524). Entsteht auch bei der Oxydation von 2-Nitro-cymol durch $KMnO_4$ in alkal. Lösung (Söderbaum, Widman, *B.* **21**, 2128). — Tafeln (aus Äther). F: 168°; sehr leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in kochendem Wasser (W., *B.* **19**, 271). — Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert (W., *B.* **19**, 271).

3-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_5N = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-4-isopropyl-benzylalkohol (Bd. VI, S. 544) durch Erwärmen mit $KMnO_4$ und Natronlauge (Widman, *Öf. Sv.* **1887**, 522). Durch Erwärmen von 3-Nitro-cuminol (Bd. VII, S. 322) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (Wi., *B.* **15**, 2549). Entsteht auch beim Behandeln von 3-Nitro-4-isopropyl-acetophenon (Bd. VII, S. 331) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (Widman, *B.* **21**, 2232). — Nadeln (aus Wasser). F: 190—191° (W., *B.* **15**, 2549), 192° (W., *Öf. Sv.* **1887**, 522, 525). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (W., *B.* **15**, 2549). — Geht beim Kochen mit HCl in 3-Nitro-4-isopropenyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 619) über (W., *B.* **15**, 2551). — $NH_4C_{10}H_{10}O_5N + 2H_2O$. Nadeln. Äußerst löslich in Wasser (W., *B.* **16**, 2567). — $Cu(C_{10}H_{10}O_5N)_2 + 1^1/_2H_2O$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). Löslich in 190 Tln. kalten Wassers; leicht löslich in Alkohol (W., *B.* **16**, 2568). — $AgC_{10}H_{10}O_5N + {}^1/_2H_2O$. Nadeln, Tafeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., *B.* **16**, 2567). — $Ca(C_{10}H_{10}O_5N)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (W., *B.* **16**, 2568). — $Ba(C_{10}H_{10}O_5N)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Verliert im Exsiccator $2^1/_2H_2O$; wird bei 100° wasserfrei; 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 13° in 11 Tln. Wasser (W., *B.* **16**, 2568). — $Pb(C_{10}H_{10}O_5N)_2 + 5H_2O$. Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser; das wasserfreie Salz löst sich in 392 Tln. Wasser von 18° (W., *B.* **16**, 2568).

Acetat $C_{12}H_{13}O_6N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 100° (WIDMAN, *B.* **16**, 2569). — Prismen (aus Äther-Alkohol). F: 131—133°. Fast unlöslich in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther.

Methylester $C_{11}H_{13}O_5N = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure und CH_3I im Druckrohr oder beim Einleiten von HCl in die Lösung der Säure in Methylalkohol (WIDMAN, *Nova Acta Reg. Societ. Scientiarum Upsalensis* [3] **13**, No. 3 [1885], S. 49). — Prismen (aus Alkohol). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in den üblichen Solvenzien.

Äthylester $C_{12}H_{15}O_5N = HO\cdot C(CH_3)_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der 3-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (WIDMAN, *B.* **15**, 2550). — Tafeln (aus Ligroin). F: 96°. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Ligroin.

25. ***α-Oxy-α-tolyl-propionsäure, α-Tolyl-milchsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

β.β-Dibrom-α-oxy-α-tolyl-propionsäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CHBr_2)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Vermischen von Dibrombrenztraubensäure (Bd. III, S. 624) mit Toluol und konz. Schwefelsäure im Kältegemisch (BÖTTINGER, *B.* **14**, 1597). — Prismen (aus trocknem Äther), Nadeln (aus Chloroform). F: 163°. — Wird von warmem Wasser in CO_2 und eine bei 55° schmelzende Verbindung zerlegt. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in eine Säure über, die aus Wasser in vierseitigen Tafeln und aus Chloroform in schmalen Tafeln krystallisiert.

26. ***α-Oxy-3.4-dimethyl-phenylessigsäure, 3.4-Dimethyl-phenylglykolsäure, 3.4-Dimethyl-mandelsäure*** $C_{10}H_{12}O_3$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Man führt 3.4-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 312) in sein Cyanhydrin über und verseift dieses zu 3.4-Dimethyl-mandelsäure (GATTERMANN, *A.* **347**, 370). — Blätter (aus Benzol). F: 105°.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3 und $CH(OH)\cdot CO_2H$]

27. ***4-Oxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_3$ = [Formel: Benzolring mit CH_3, $CH_2\cdot CO_2H$, HO und CH_3]

3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des 3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure-nitrils (s. u.) mit 30%iger Natronlauge (AUWERS, SCHUMANN, *B.* **34**, 4282). — Nadeln (aus Eisessig). F: 216—218°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

Nitril $C_{10}H_9ONBr_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Verseifen von 3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure-nitril (s. u.) mit alkoh. Alkali (AUWERS, SCHUMANN, *B.* **34**, 4282). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 171°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin. Wird von Sodalösung in der Kälte, von Ammoniak in der Wärme gelöst. — Wird von kalten wäßr. Alkalilaugen ohne Veränderung gelöst, beim Erwärmen erfolgt Verseifung. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure-nitril.

3.6-Dibrom-4-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyloxy]-2.5-dimethyl-phenylessigsäure-nitril, [3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-cyanmethyl-phenyl]-[3.6-dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzyl]-äther $C_{21}H_{19}O_3NBr_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus [3.6.4¹-Tribrom-pseudocumyl]-acetat (Bd. VI, S. 515) und 3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure-nitril (s. o.) in heißer alkoh. Lösung (AUWERS, SCHUMANN, *B.* **34**, 4281). Neben 3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure-nitril bei der Einw. von Cyankalium auf [3.6.4¹-Tribrom-pseudocumyl]-acetat (A., S.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 242—243°. Ziemlich löslich in heißem Benzol, sehr wenig in Alkohol und Ligroin. — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kali gespalten; bei Anwendung konz. Alkalilösung entsteht 3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure (s. o.) und das 3.6.3'.6'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (Bd. VI, S. 1016).

3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure-nitril, 3.6-Dibrom-4-acetoxy-2.5-dimethyl-benzylcyanid $C_{12}H_{11}O_2NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus [3.6.4¹-Tribrom-pseudocumyl]-acetat (Bd. VI, S. 515) und Cyankalium in Alkohol (AUWERS, SCHUMANN, *B.* **34**, 4281). — Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 159—161°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin.

28. ***a-Oxy-2.5-dimethyl-phenylessigsäure, 2.5-Dimethyl-phenylglykolsäure, 2.5-Dimethyl-mandelsäure*** $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1291) mit Natriumamalgam (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 147). Durch Erhitzen des Trichlormethyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinols (Bd. VI, S. 545) mit Pottaschelösung, neben 2.5-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 311) und Chloroform (SAVARIAU, *C. r.* **146**, 298). — Nadeln oder Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 114°; sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig (C.). — Liefert beim Erhitzen 2.5-Dimethyl-benzaldehyd (S.).

CH_3 / $CH(OH)\cdot CO_2H$ / CH_3

29. ***a-Oxy-2.4-dimethyl-phenylessigsäure, 2.4-Dimethyl-phenylglykolsäure, 2.4-Dimethyl-mandelsäure*** $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man führt 2.4-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VI, S. 310) in sein Cyanhydrin über und verseift dieses zu 2.4-Dimethyl-mandelsäure (GATTERMANN, *A.* **347**, 373). Durch Reduktion einer Lösung von 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1291) in verd. Alkohol mit Natriumamalgam (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 486; **43**, 143). Beim Behandeln der Verbindung $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 686, Z. 18 v. u.) mit kalter verd. Natronlauge (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3464). — Dünne Blättchen (aus Toluol); F: 103° (S.). Nadeln (aus Benzol); F: 119° (G.). Rhomboeder (aus Wasser), glänzende Blättchen (aus Petroläther-Chloroform-Gemisch); F: 119° (CL.). Sublimiert in Rhomboedern (CL.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (CL.).

CH_3 / $CH(OH)\cdot CO_2H$ / CH_3-

30. ***2-Oxy-3-methyl-5-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-methyl-5-äthyl-benzoesäure, 3-Methyl-5-äthyl-salicylsäure*** [1]) $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schmelzen der 1.3-Dimethyl-5-äthyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1523) mit Kali (JACOBSEN, *A.* **195**, 284). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—149°. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

CO_2H / $-OH$ / C_2H_5- / $-CH_3$

31. ***6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzoesäure, 3.5.6-Trimethyl-salicylsäure*** [1]), ***Oxy-γ-isodurylsäure*** [2]) $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Pseudocumenolnatrium mit flüssigem CO_2 auf 170—180° (KROHN, *B.* **21**, 884). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Äther. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ dauernd blau gefärbt. — Zerfällt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, glatt in CO_2 und Pseudocumenol. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 50—70° unter CO_2-Entwicklung eine Säure, die sich an feuchter Luft in Pseudocumenol und Schwefelsäure zersetzt. Beim Eintragen in ein Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und konz. Salpetersäure entsteht eine Verbindung $C_9H_{10}O_5N_2$ (Nitro-trimethyl-chinitrol aus Pseudocumenol; Bd. VI, S. 510).

CO_2H / $HO-$ / $-CH_3$ / CH_3- / $-CH_3$

32. ***6-Oxy-2.4.5-trimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-2.4.5-trimethyl-benzoesäure, 3.4.6-Trimethyl-salicylsäure*** [1]), ***Oxy-durylsäure*** $C_{10}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Schmelzen von Durenol (Bd. VI, S. 547) mit Kali (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* **18**, 2844). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°. Sublimiert unzersetzt. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Die Lösung der freien Säure in verd. Alkohol wird durch Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt; in den Lösungen der Salze erzeugt Eisenchlorid einen schmutzig braunen Niederschlag. — Wird durch Salzsäure bei 200° in CO_2 und 2.3.5-Trimethyl-phenol gespalten. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

CO_2H / HO / CH_3 / CH_3 / CH_3

5. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_3$.

1. ***γ-Oxy-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton dieser Säure (Syst. No. 2463) entsteht beim Schütteln von γ-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 556) mit Soda und Wasser; man führt es durch Kochen mit Kalkwasser in das Calciumsalz über; man gewinnt

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.
[2]) Vom Autor fälschlich als Oxy-β-isodurylsäure bezeichnet. Vgl. Bd. IX, S. 552—554.

die freie Säure durch tropfenweise Zugabe von sehr verd. Salzsäure zu einer gut gekühlten, konz. wäßr. Lösung des Calciumsalzes und sofortiges Ausschütteln mit Äther (FITTIG, STERN, *A.* **268**, 94, 96). Beim Behandeln von δ-Phenyl-lävulinsäure (Syst. No. 1292) mit Natriumamalgam (F., ST., *A.* **268**, 91). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 101—102° unter Zersetzung (F., ST.). Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und in heißem Wasser, schwer in Ligroin (F., ST.). — Geht durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser sofort in das Lacton über (F., ST.). Abbau im Tierkörper: DAKIN, *C.* **1909** II, 640. — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Blätter (aus heißem Wasser) (F., ST.). — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Amorphes Pulver (aus heißem absol. Alkohol) (F., ST.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Amorphes Pulver (aus heißem absol. Alkohol) (F., ST.).

2. ***β-Oxy-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure bei 5-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure (Bd. IX, S. 621) mit 10 Mol.-Gew. 10%iger Natronlauge; man trennt beide Säuren durch Schwefelkohlenstoff, in welchem β-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure fast unlöslich ist (FITTIG, HOFFMANN, *A.* **283**, 309, 315). Beim Kochen von β-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 556) mit Wasser (F., H., *A.* **283**, 314, 325). — Prismen (aus Wasser und Äther). F: 131° (F., H.). Fast unlöslich in CS_2 und Ligroin, schwer löslich in kaltem Äther und Benzol, leicht in Wasser (F., H.). Destilliert teilweise unzersetzt; der größere Teil geht bei der Destillation in δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure über (F., H.). Auch bei längerem Kochen mit Natronlauge entsteht eine kleine Menge dieser Säure (F., H.). Nach subcutaner Injektion von β-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure als Natriumsalz finden sich im Harn Acetophenon, Cinnamoylglycin und Hippursäure (DAKIN, *C.* **1909** II, 640). — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Krystalle (aus Wasser) (F., H.). — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (F., H.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (F., H.).

3. ***γ-Oxy-α-phenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-α-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2463) entsteht durch Behandeln von α-Phenyl-lävulinsäure (Syst. No. 1292) mit Natriumamalgam und Ansäuern der Lösung (WELTNER, *B.* **17**, 73). — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Blätterige Krusten.

4. ***γ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ-phenyl-isovaleriansäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2463) dieser Säure scheidet sich aus beim Erwärmen der Säure $C_{11}H_{13}O_2Br$ (dargestellt aus β-Benzal-buttersäure $C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 622) und überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure) mit Soda (FITTIG, LIEBMANN, *A.* **255**, 271). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2$. Amorph.

5. ***α-[2-Oxy-phenyl]-butan-β-carbonsäure, α-[2-Oxy-benzyl]-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Methyläthersäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der trans- oder cis-Form der α-[2-Methoxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure (Syst. No. 1083) mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **39**, 438). — Dickes Öl. Destilliert größtenteils unzersetzt über. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

α.β-**Dibrom-α-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-butan-β-carbonsäure** $C_{12}H_{12}O_3Br_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHBr\cdot CBr(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der trans- oder cis-Form der α-[2-Methoxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure (Syst. No. 1083) mit Bromdämpfen (PERKIN, *Soc.* **39**, 437). — Prismen (aus Petroläther). Schmilzt unter Zersetzung bei 159°. Schwer löslich in kochendem Petroläther, fast gar nicht in kaltem.

6. ***α-Oxy-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Behandeln eines Gemisches von α-Brom-buttersäureester und Benzaldehyd mit Zink in einer CO_2-Atmosphäre unter Kühlung und Zersetzung des Produktes erst mit Wasser, sodann mit verd. Schwefelsäure; man verseift den Ester durch 7—8-stdg. Kochen mit Barytwasser (ANDRES, Ж. **28**, 284, 286; *Bl.* [3] **16**, 1143). Die Säure entsteht durch Behandlung von α-Benzoyl-buttersäure-äthylester (Syst. No. 1292) mit Natriumamalgam (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1009). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 110—112° (P., ST.), 111,5—112,5° (A.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,86 Tle. (A.). Leicht löslich in Alkohol (A.; P., ST.), Äther, Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol (A.) und Petroläther (P., ST.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,1\times 10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. **28**, 668; *Ph. Ch.* **22**, 176). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in CO_2, H_2O und Butenylbenzol (Bd. V, S. 487) (A.). Beim Kochen mit 80%iger Jodwasserstoffsäure entsteht α-Äthyl-β-phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 558) (A.). — $KC_{11}H_{13}O_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (A.). — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Amorpher Niederschlag (P., ST.). Krystalle (aus Wasser)

(A.). — $CaC_{11}H_{13}O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln (A.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 6H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (A.). — $Zn(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser) (A.).

7. ***γ-Oxy-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-benzyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von α-Benzyl-acetessigester mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (EHRLICH, *A.* **187**, 26; FICHTER, ALBER, *J. pr.* [2] **74**, 334). Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten durch elektrolytische Reduktion von α-Benzyl-acetessigester mit Bleikathode in wäßr. alkoh. Schwefelsäure; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Kali (TAFEL, HAHL, *B.* **40**, 3313, 3315). — Nadeln (aus Benzol). F: 127° (F., A.), 128—130° (T., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (E.). — Liefert bei der Destillation α-Benzyl-crotonsäure (Bd. IX, S. 623) und α-Phenyl-β-butylen (F., AL.). — $HO \cdot CuC_{11}H_{13}O_3$. Bläulichgrüner Niederschlag (E.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$ (exsiccatortrocken). Warzen (E.). — $HO \cdot ZnC_{11}H_{13}O_3$. Flockiger Niederschlag, der sich aus Alkohol krystallinisch abscheidet (E.).

γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-α-benzyl-buttersäure $C_{11}H_{11}O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen von Benzyl-malonsäure, Chloral und Pyridin auf 60—70°, neben etwas Hydrozimtsäure (DOEBNER, KERSTEN, *B.* **38**, 2738). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 182°. Schwer löslich in Wasser, Petroläther, leicht in absol. Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge im Wasserbade β-Benzyl-äpfelsäure (Syst. No. 1143). — Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich. — $Cu(C_{11}H_{10}O_3Cl_3)_2 + H_2O$. Hellgrünes, schwer lösliches Pulver. — $AgC_{11}H_{10}O_3Cl_3$. Schwer lösliches Pulver. — $Pb(C_{11}H_{10}O_3Cl_3)_2$. Schwer lösliches Pulver.

8. ***β-Oxy-β-phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Propiophenon (Bd. VII, S. 300), Jodessigester und Magnesium in Benzol; man zersetzt die entstandene Magnesiumverbindung mit Eis und verd. Schwefelsäure und verseift den Ester mit wäßr.-alkoh. Kalilauge (SCHROETER, WÜLFING, *B.* **40**, 1598). Man oxydiert 30 g Äthyl-allyl-phenyl-carbinol (Bd. VI, S. 583) mit 72 g 2%iger Kaliumpermanganatlösung (MICHNOWITSCH, **Ж. 35**, 1190; *C.* **1904** I, 1343). — Nadeln (aus Benzol). F: 118—121° (M.), 122—123° (SCH., W.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (M.). — Zersetzungsgeschwindigkeit beim Erhitzen auf 150°: SCH., *B.* **41**, 12. Liefert beim Stehen in konz. Schwefelsäure β-Äthylzimtsäure (Bd. IX, S. 624) (SCH., W.). — $AgC_{11}H_{13}O_3$ (M.). — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2$ (M.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2$ (M.).

9. ***β-Oxy-β-methyl-α-phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-α-phenyl-isovaleriansäure, β.β-Dimethyl-tropasäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von 40 g Aceton mit 100 g Phenyl-bromessigsäure-äthylester in Gegenwart von 40 g Zink und 50 g Äther, neben etwas Diäthylester der höherschmelzenden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure (Bd. IX, S. 932) (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 725; *Bl.* [3] **35**, 596). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{19}: 152°. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge Aceton und Phenylessigsäure. — Geht unter dem Einfluß von P_2O_5 in β.β-Dimethyl-atropasäure-äthylester (Bd. IX, S. 624) über.

10. ***α-Oxy-β-methyl-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure, β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht, wenn man 100 g α-Brom-isobuttersäure-äthylester mit 65 g Benzaldehyd, gelöst in 80 g Benzol und 20 g Äther, bei Gegenwart von 40 g Zink kondensiert (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 591) und das Reaktionsprodukt erst mit Wasser, dann mit verd. Schwefelsäure behandelt; man verseift den Ester mit Barytwasser (DAIN, **Ж. 28**, 159, 161). Das Isobutyrat der Säure (S. 278) entsteht beim Erwärmen eines Gemisches aus gleichmolekularen Mengen Benzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium am Rückflußkühler (FITTIG, JAYNE, *A.* **216**, 118) oder im geschlossenen Rohr (FITTIG, OTT, *A.* **227**, 62) im Wasserbade, neben einer (nicht näher beschriebenen) anhydridartigen Verbindung des Isobutyrats und einer geringen Menge β-Methyl-α-phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 489); die anhydridartige Verbindung wird durch Behandeln mit Wasserdampf in das Isobutyrat übergeführt; man verseift letzteres durch Kochen mit Barytwasser (FI., O., *A.* **227**, 63, 75; vgl. FI., JA.). Das Acetat der Säure (S. 278) entsteht bei 100-stdg. Erhitzen gleichmolekularer Mengen Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium auf 100°, neben einer kleinen Menge des Isobutyrats; man verseift durch Kochen mit Barytwasser (FI., O.). β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure entsteht auch durch Oxydation der (aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd in Gegenwart von Alkali entstehenden) Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$ (Bd. VII, S. 207) mit $KMnO_4$ in Pyridin + Wasser (STRITAR, *M.* **20**, 627). — Nadeln (aus Äther + Schwefelkohlenstoff), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 134° (FI.,

JA.), 137° (D., Ж. 28, 168). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 2,19 Tle.; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (D., Ж. 28, 166, 168), fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff (FI., JA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,5 \times 10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. 28, 667; *Ph. Ch.* 22, 176). — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, H_2O und β-Methyl-α-phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 489) (FI., JA.; FI., O.); daneben bilden sich etwas Benzaldehyd und Isobuttersäure (?) (D., Ж. 28, 166). Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur entstehen Benzaldehyd, Benzoesäure und α-Oxy-isobuttersäure (D., Ж. 29, 656; *C.* 1898 I, 889). Bei 14-tägigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,99) im geschlossenen Rohr auf 100° wird β-Methyl-α-phenyl-α-propylen gebildet (D., Ж. 28, 171, 173). — $NaC_{11}H_{13}O_3 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., Ж. 28, 170). — $KC_{11}H_{13}O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., Ж. 28, 160). — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Nadeln (ST.). Die wäßr. Lösung zersetzt sich unter Abscheidung von Silber (D., Ж. 28, 170). — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4 H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (FI., O.; D., Ж. 28, 169). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4 H_2O$. Blättchen (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (FI., O.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 5,65 Tle., 100 Tle. 98 %iger Alkohol 8,36 Tle. wasserfreien Salzes (D., Ж. 28, 168). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 6 H_2O$ (ST.).

Acetat $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem [β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäure]-anhydrid (s. u.) bei 10—12-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 100°; man behandelt das Produkt mit Wasser, neutralisiert die Lösung mit Soda und entfernt das Anhydrid durch Schütteln mit Äther; die wäßr. Lösung wird dann mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert (FITTIG, OTT, *A.* 227, 69, 72). Eine weitere Bildung s. im Artikel β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure. — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). Monoklin prismatisch (LIWEH, *A.* 227, 73; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 640). F: 137°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther. Sehr beständig. — $Ca(C_{13}H_{15}O_4)_2 + 2 H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). — $Ba(C_{13}H_{15}O_4)_2 + 2 H_2O$. Verfilzte Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser).

Isobutyrat $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben einem anhydridartigen Produkt beim Erhitzen von β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure mit Isobuttersäureanhydrid (F., O., *A.* 227, 68). Eine weitere Bildung s. im Artikel β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure. — Undeutliche Krystalle. F: 65°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform usw. Sehr beständig. — $AgC_{15}H_{19}O_4$ (bei 100°). Käsiger Niederschlag. — $Ca(C_{15}H_{19}O_4)_2 + 2 H_2O$. Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure (S. 277). — Krystalle. F: 39°; Kp_{120}: 219—221° (DAIN, Ж. 28, 162); Kp_{14}: 163° (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 592). — Liefert bei der Einw. von P_2O_5, unter Wanderung von $CO_2 \cdot C_2H_5$, β.β-Dimethyl-atropasäure-äthylester (Bd. IX, S. 624), neben einer geringen Menge von β.β-Dimethyl-atropasäure, β-Methyl-α-phenyl-α-propylen (Bd. V, S. 489), Isobuttersäureester und Benzaldehyd (BL., C., *Bl.* [3] 35, 592; vgl. *C. r.* 141, 725).

Verbindung $C_{13}H_{17}O_3BrZn = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot ZnBr) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 8-monatigem Stehen (anfangs unter Kühlung) von 1 Mol.-Gew. α-Brom-isobuttersäureester, 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und etwas weniger als 1 At.-Gew. Zink in einer CO_2-Atmosphäre (DAIN, Ж. 28, 595). — Gelbliches Krystallpulver. Unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Zerfällt mit Wasser in β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure-äthylester, $Zn(OH)_2$ und $ZnBr_2$.

[β-Acetoxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure]-anhydrid, [β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäure]-anhydrid $C_{26}H_{30}O_7 = [C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO]_2O$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure oder auf β-Acetoxy-β-phenyl-pivalinsäure (FITTIG, OTT, *A.* 227, 69, 74). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 155°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in kalten Alkalien. — Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; wird durch Wasser im geschlossenen Rohr bei 130—140° in Essigsäure, β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure und das Acetat dieser Säure gespalten. Wird beim Kochen mit Baryt völlig in Essigsäure und β-Oxy-β-phenyl-pivalinsäure zerlegt.

11. ***β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-crotonsäure (S. 315) in siedendem Wasser mit Natriumamalgam (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* 362, 44). — Nadeln (aus Benzin). F: 98°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, abgesehen von Benzin und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen 4.7-Dimethyl-hydrocumarin (Syst. No. 2463).

CH_3 (oben), OH, $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Strukturformel)

12. ***β-Oxy-β-p-tolyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-p-tolyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-allyl-p-tolyl-carbinol (Bd. VI, S. 583) mit $KMnO_4$, neben β.δ.ε-Trioxy-β-p-tolyl-pentan (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **40**, 1690; *C.* **1909** I, 846). — Nadeln. F: 102—104°. — $AgC_{11}H_{13}O_3$. — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$.

13. ***α-Oxy-α-p-tolyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-p-tolyl-isobuttersäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus α-Brom-propionsäure-äthylester, p-Toluylaldehyd und Zink unter Kühlung; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure und verseift den Ester durch Schütteln mit Kalilauge oder Kochen mit Barytwasser (STRZALKOWSKI, Ж. **41**, 18, 20; *C.* **1909** I, 1233). — Prismen (aus Wasser). F: 108—110°. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure α-p-Tolyl-α-propylen (Bd. V, S. 489). — $NaC_{11}H_{13}O_3 + H_2O$. — $AgC_{11}H_{13}O_3$. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4H_2O$.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Flüssig. Kp_{25}: 182°; D_4^{19}: 1,041; n^{19}: 1,5022 (ST., Ж. **41**, 19; *C.* **1909** I, 1233).

14. ***6-Oxy-3-tert.-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzoesäure, 5-tert.-Butyl-salicylsäure***[1]) $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man sättigt das bei 140° im Wasserstoffstrome getrocknete Natriumsalz des p-tert.-Butyl-phenols (Bd. VI, S. 524) unter Druck mit CO_2 und erhitzt dann 3—4 Stdn. auf 130—160° (v. DOBRZYCKI, *J. pr.* [2] **36**, 392). — Nadeln (aus Wasser). Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 6H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO und $C(CH_3)_3$]

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die sehr verd. methylalkoholische Lösung der Säure unter Kühlung (v. D., *J. pr.* [2] **36**, 394). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 54°. Kp: 266°.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Säure (v. D., *J. pr.* [2] **36**, 395). — Flüssig. Kp: 276°.

Phenylester $C_{17}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Ein auf 130° erhitztes Gemisch von 49 Tln. 5-tert.-Butyl-salicylsäure und 19 Tln. Phenol wird allmählich mit 10 bis 12 Tln. $POCl_3$ versetzt (v. D., *J. pr.* [2] **36**, 396). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 68°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther. — Liefert bei mehrtägigem Erhitzen am Rückfluß 2-tert.-Butyl-xanthon (Syst. No. 2467) neben p-tert.-Butyl-phenol, Phenol und CO_2.

Nitril $C_{11}H_{13}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Verseifen des Acetates (s. u.) mit alkoh. Kali (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **16**, 640). — Nadeln (aus Petroläther). Schwer löslich in Petroläther.

Acetat des Nitrils $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 8 g 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 124) mit 25 g Essigsäureanhydrid (D., R., *Am.* **16**, 639). — Gelbliches Öl. Kp: 287—292°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

15. ***α-Oxy-4-isopropyl-phenylessigsäure, 4-Isopropyl-phenylglykolsäure, 4-Isopropyl-mandelsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende 4-Isopropyl-phenylglykolsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 10 g inaktive 4-Isopropyl-phenylglykolsäure und 16 g Chinin in 300 ccm heißem Alkohol, gießt 100 ccm heißes Wasser hinzu und läßt erkalten; das auskrystallisierte Salz der linksdrehenden Säure wird wiederholt aus 40 Tln. einer Mischung gleicher Vol. Wasser und Alkohol umkrystallisiert (FILETI, *G.* **22** II, 397). — Tafeln (aus 20%igem Alkohol). F: 153—154°. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 13° 47,32 Tle. $[\alpha]_D^{13}$: —135° (in absol. Alkohol; c = 4,0916). — Geht bei 40-stdg. Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180—200° in die inaktive Säure über. — Chininsalz s. Syst. No. 3538. — Cinchoninsalz s. Syst. No. 3513.

b) ***Rechtsdrehende 4-Isopropyl-phenylglykolsäure*** $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Die Mutterlauge des Chininsalzes der linksdrehenden 4-Isopropyl-phenylglykolsäure wird mit Salzsäure gefällt; je 10 g der gefällten Säure löst man in 2 Liter kochenden Wassers, fügt je 15 g Cinchonin hinzu und läßt erkalten; die filtrierte Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt und das auskrystallisierte Salz der rechtsdrehenden

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

Säure wiederholt aus Wasser umkrystallisiert (FILETI, *G.* **22** II, 402). — Hat dieselbe Krystallform wie die linksdrehende Säure. F: 153—154°. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 13° 47,49 Tle. $[\alpha]_D^{17}$: + 134,9° (in absol. Alkohol; c = 4,0568). — Geht bei 40-stdg. Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180—200° in die inaktive Säure über. — Chininsalz s. Syst. No. 3538. — Cinchoninsalz s. Syst. No. 3513.

c) ***Inakt. 4-Isopropyl-phenylglykolsäure*** $C_{11}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Cuminaldehyd mit Blausäure und Salzsäure in verd. Alkohol auf 120—130° (RAAB, *B.* **8**, 1148). — *Darst.* In mit Äther verd. Cuminol wird KCN eingetragen, das Gemisch allmählich bei 0° mit der erforderlichen Menge rauchender Salzsäure versetzt und die äther. Lösung verdunstet; den Rückstand trägt man in rauchende Salzsäure ein, läßt 1—2 Tage in gelinder Wärme stehen, verdünnt dann mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf; die nicht flüchtige 4-Isopropyl-phenylglykolsäure wird durch Lösen in Soda gereinigt (PLÖCHL, *B.* **14**, 1316; FILETI, AMORETTI, *G.* **21** I, 42). — Nadeln (aus Wasser). F: 158° (R.), 156—157° (F., *G.* **22** II, 402). Löslich in 530 Tln. Wasser bei 21° (P.), leicht löslich in Äther (R.). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 13° 21,61 Tle. (F., *G.* **22** II, 403). — Kann durch Krystallisation des Chinin- oder Cinchoninsalzes in rechts- und linksdrehende Säure zerlegt werden (F., *G.* **22** II, 395). — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Nädelchen (R.). — $Mg(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4 H_2O$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser (F., A.). — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (F., A.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4 H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (R.). — $Pb(C_{11}H_{13}O_3)_2$. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (R.).

Methyläthersäure $C_{12}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von [4-Isopropyl-phenyl]-chloressigsäure (Bd. IX, S. 561) mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (FILETI, AMORETTI, *G.* **21** I, 44). — Blättchen (aus Wasser). F: 52—53°. — $NaC_{12}H_{15}O_3 + 2 H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in warmem, wenig in kaltem Wasser.

Acetat $C_{13}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Isopropyl-phenylglykolsäure mit Essigsäureanhydrid (F., A., *G.* **21** I, 46). — Prismen (aus Petroläther) mit 1 H_2O. F: 60—61°.

Methylester $C_{12}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Isopropyl-phenylglykolsäure in Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (F., A., *G.* **21** I, 43). — Nadeln (aus Petroläther). F: 80°. Unlöslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 40—41°; außerordentlich löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (F., A., *G.* **21** I, 44).

Amid $C_{11}H_{15}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim 4-stdg. Erhitzen des 4-Isopropyl-phenylglykolsäure-äthylesters mit konz. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120—130° (F., A., *G.* **21** I, 44). — Nadeln (aus Benzol). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, wenig in Wasser, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Inakt. O-Benzoyl-4-isopropyl-phenylglykolsäure-nitril $C_{18}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Cuminaldehyd und Benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. Kaliumcyanidlösung (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1406). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°.

16. ***β-[4-Oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CH_3, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, HO, CH_3)

β-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{12}O_3Br_2$ = $HO \cdot C_6Br_2(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-isobernsteinsäure (Syst. No. 1144) auf 175° (STEPHANI, *B.* **34**, 4290). — Nadeln (aus viel Benzol). F: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, sehr wenig in heißem Ligroin.

17. ***3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure, 6-Methyl-3-isopropyl-salicylsäure***[1]**)**, ***o-Thymotinsäure*** $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Thymol mit Natrium und Kohlensäure (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* **115**, 205; vgl. RICHTER, *J. pr.* [2] **27**, 503). — *Darst.*

(Formel: Benzolring mit CH_3, CO_2H, OH, $CH(CH_3)_2$)

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

100 g Thymol in 1½ Liter Xylol werden unter raschem Durchleiten von CO_2 und allmählicher Zugabe von metallischem Natrium (2 At.-Gew. Natrium auf je 1 Mol.-Gew. Thymol) 4—5 Stunden erhitzt (SPALLINO, PROVENZAL, *G.* **39** II, 326; vgl. ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 240, 241; PUXEDDU, *G.* **36** II, 306). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Benzol oder Ligroin). Monoklin prismatisch (ROSATI, *R. A. L.* [5] **16** I, 534; *G.* **39** II, 327; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 754). F: 127°; 1 Tl. ist bei gewöhnlicher Temperatur löslich in 10000 Tln. Wasser; löslich in Essigsäure, Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol (SP., P.). Mit Wasserdampf flüchtig (K., L.). Ebullioskopisches Verhalten: M., *G.* **33** I, 493. — Das Ammoniumsalz gibt mit Bleizucker einen flockigen amorphen Niederschlag (K., L.). o-Thymotinsäure gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung (K., L.). — Bei der Einw. wasserentziehender Mittel, am besten P_2O_5 oder $POCl_3$ in Xylol, entstehen zwei isomere Thymotide $C_{22}H_{24}O_4$ (Syst. No. 2767) (SP., P.; vgl. NAQUET, *Bl.* [2] **4**, 93, 98). Zeigt in sehr verd. Lösung stark bactericide Eigenschaften (SP., P.). — Natriumsalz. Weiße Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther (SP., P.). — Silbersalz. Weißer, flockiger, am Licht sich bräunender Niederschlag bezw. gelbliche Krystalle (aus Äther) (SP., P.). — Bariumsalz. Tafeln (K., L.).

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim 2-stdg. Erhitzen des Silbersalzes der o-Thymotinsäure mit Methyljodid in äther. Lösung (SPALLINO, PROVENZAL, *G.* **39** II, 329). — Gelbliches Öl. $Kp_{18,5}$: 142°.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der o-Thymotinsäure mit Äthyljodid in äther. Lösung (SP., P., *G.* **39** II, 329). — Gelbliches Öl. $Kp_{18,5}$: 153°.

3-Nitro-6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure, Nitro-o-thymotinsäure $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H(NO_2)(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln von 3,75 g konz. Salpetersäure + 20 g Eisessig in die Lösung von 5 g o-Thymotinsäure in 20 g Eisessig (V. MEYER, *B.* **28**, 2795). — Blättchen (aus Benzol). F: 173—175°. — Gibt mit Alkalien eine intensiv gelbe Färbung. — $AgC_{11}H_{12}O_5N$. Niederschlag.

18. ***5-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure, p-Thymotinsäure*** $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 8—10-tägigem Erhitzen eines Gemenges aus 30 g Thymol, 50 g NaOH, 45 g CCl_4 mit einer zum Lösen des Thymols genügenden Menge Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° (KOBEK, *B.* **16**, 2102). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 157°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CO_2H, HO, $CH(CH_3)_2$]

Methyläthersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Methyläthers des p-Thymotinaldehydes (Bd. VIII, S. 125) mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung (KOBEK, *B.* **16**, 2100). Beim Behandeln von p-Thymotinsäure mit KOH und CH_3I (K.). Das Amid (s. u.) entsteht bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Carbamidsäurechlorid, Schwefelkohlenstoff und Methyl-thymyl-äther; man verseift durch 2-tägiges Kochen mit konz. alkoh. Kali (GATTERMANN, *A.* **244**, 61, 68). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139° (G.), 137°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (K.). Konnte weder durch konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150° (bei 180° tritt Zersetzung ein), noch durch rauchende Jodwasserstoffsäure oder Schmelzen mit KOH in p-Thymotinsäure zurückverwandelt werden (K.). — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Niederschlag (K.).

Äthyläthersäure $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Amid (s. u.) entsteht bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Carbamidsäurechlorid, Schwefelkohlenstoff und Äthyl-thymyl-äther; man verseift durch 1-tägiges Erhitzen mit alkoh. Kali am Rückflußkühler (GATTERMANN, *A.* **244**, 69). — Prismen (aus Alkohol). F: 159°. Schwer löslich in Wasser.

Amid der Methyläthersäure $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Methyläthersäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (G., *A.* **244**, 68).

Amid der Äthyläthersäure $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Äthyläthersäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (G., *A.* **244**, 69).

19. ***4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzoesäure, p-Carvacrotinsäure*** $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $CH(CH_3)_2$, CH_3, OH]

Methyläthersäure $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Das Amid (s. u.) entsteht beim Behandeln von Methyl-carvacryl-äther mit Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff; man verseift das Amid mit $NaNO_2$ in verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1120). Aus dem Methyläther des p-Carvacrotinaldehyds (Bd. VIII, S. 125) durch Oxydation mit alkal. Permanganatlösung (G., *A.* **357**, 330). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154—155° (G., *B.* **32**, 1120).

Äthyläthersäure $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht aus Äthyl-carvacryl-äther mit Carbamidsäurechlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff; man verseift es mit $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure (G., *B.* **32**, 1121). — Nadeln (aus Wasser). F: 133°.

Amid der Methyläthersäure $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Methyläthersäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—164° (G., *B.* **32**, 1120).

Amid der Äthyläthersäure $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Äthyläthersäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133—134° (G., *B.* **32**, 1120).

20. ***6-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzoesäure, 3-Methyl-6-isopropyl-salicylsäure***[1]**, *o-Carvacrotinsäure*** $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Carvacrol mit Natrium und Kohlensäure (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* **6**, 1089; LUSTIG, *B.* **19**, 18). Durch Oxydation des o-Carvacrotinaldehyds (Bd. VIII, S. 125) mit $KMnO_4$ (L., *B.* **19**, 16). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 133—134° (K., F.), 136° (L.). Wenig löslich in kaltem Wasser (K., F.; L.), leicht in Alkohol und Äther (L.). Sublimierbar (K., F.; L.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 660. — Gibt mit Eisenchlorid eine blaue (K., F.), eine violette (L.) Färbung.

[Formel: CO_2H; HO, $CH(CH_3)_2$, CH_3 am Benzolring]

21. ***2-Oxy-3-methyl-5-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Methyl-5-isopropyl-salicylsäure***[1] $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-4-isopropyl-phenol (Bd. VI, S. 526) mit CO_2 und Natrium (JESURUN, *B.* **19**, 1414). — Nadeln (aus Wasser). F: 147°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr in CO_2 und 2-Methyl-4-isopropyl-phenol. — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Flockiger Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht, aber nicht unzersetzt in heißem Wasser und krystallisiert daraus in Nadeln. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in absol. Alkohol, weniger in Wasser.

[Formel: CO_2H, OH, $(CH_3)_2CH$, CH_3 am Benzolring]

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure durch Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (J., *B.* **19**, 1414). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

22. ***a-Oxy-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure, 2.4.6-Trimethyl-phenylglykolsäure, 2.4.6-Trimethyl-mandelsäure*** $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 332) durch $KMnO_4$ in alkal. Lösung neben 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1292) (V. MEYER, SOHN, *B.* **29**, 846; V. ME., MOLZ, *B.* **30**, 1274; VAN SCHERPENZEEL, *R.* **19**, 378) und einer bei 220—222° unter Zersetzung schmelzenden Säure $C_{11}H_{10}O_5$ (?) (v. SCHE.). Durch Reduktion von 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam (FEITH, *B.* **24**, 3545). — Tafeln (aus Wasser). F: 147° (F.), 148° (V. ME., Mo.), 147—148° (V. ME., So.), 152° (v. SCHE.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (F.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine intensiv rote Lösung (V. ME., Mo.). Liefert bei der trocknen Destillation, neben etwas 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure hauptsächlich 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure (V. ME., Mo.). — $AgC_{11}H_{13}O_3$. Niederschlag (F.).

[Formel: CH_3, $CH(OH) \cdot CO_2H$, CH_3, CH_3 am Benzolring]

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure durch Erwärmen mit Methyljodid in Methylalkohol (FEITH, *B.* **24**, 3545). — Krystallwarzen (aus Ligroin). F: 92° (F.), 91—92° (V. MEYER, SOHN, *B.* **29**, 846), 90—91° (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **19**, 382).

---

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

23. *α-Oxy-2.4.5-trimethyl-phenylessigsäure, 2.4.5-Trimethyl-phenylglykolsäure, 2.4.5-Trimethyl-mandelsäure* $C_{11}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des — nicht näher beschriebenen — Cyanhydrins des 2.4.5-Trimethyl-benzaldehyds mit Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **347**, 376). — Nadeln (aus Benzol). F: 138°.

$HO_2C \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$

6. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{16}O_3$.

1. *ε-Oxy-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure, δ-Oxy-α-benzyl-n-valeriansäure* $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Das — nicht näher beschriebene — Lacton entsteht durch Erhitzen von 1-Nitroso-2-oxo-3-benzyl-piperidin (Syst. No. 3183) auf 100°; man löst es in kochendem Wasser (W. ASCHAN, *B.* **24**, 2447). Aus δ-Amino-α-benzyl-n-valeriansäure (Syst. No. 1905) und HNO_2 in der Wärme (W. A.). — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Krystallinischer Niederschlag.

2. *β-Oxy-β-phenyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-n-capronsäure* $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des durch Vereinigung von Butyrophenon mit der Magnesiumverbindung des Jodessigesters erhaltenen (nicht destillierten) Rohesters (SCHROETER, *B.* **41**, 11). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol oder aus Benzol). F: 121,5—122°. Zersetzungsgeschwindigkeit beim Erhitzen auf 150°: SCH. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe. — Durch Eis wird aus der Lösung in konz. Schwefelsäure β-Propyl-zimtsäure (F: 94°) (Bd. IX, S. 628) gefällt. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Weiß. Ziemlich lichtbeständig.

3. *δ-Oxy-β-phenyl-pentan-α-carbonsäure, δ-Oxy-β-phenyl-n-capronsäure* $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2463) entsteht durch Reduktion von β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure (Syst. No. 1293) mit Natriumamalgam und Ansäuern der Lösung mit verd. Schwefelsäure; man führt es durch Erwärmen der alkoh. Lösung mit verd. Natronlauge in das Natriumsalz der Oxysäure über (VORLÄNDER, KNÖTSCH, *A.* **294**, 329, 330). — $NaC_{12}H_{15}O_3$. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Weißer Niederschlag.

4. *γ-Oxy-β-benzyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-β-benzyl-n-valeriansäure* $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man suspendiert 10 g β-Benzal-lävulinsäure (Syst. No. 1296) in 50 g Wasser und trägt bei Wasserbadtemperatur allmählich 500 g 8%iges Natriumamalgam ein, indem man anfangs die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach sauer hält, später aber alkalisch werden läßt (H. ERDMANN, *A.* **254**, 202, 215). Bei der Reduktion der β-Benzyl-lävulinsäure (Syst. No. 1293) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (H. E., *A.* **254**, 213). Durch Kochen der erhaltenen Lösung mit verd. Schwefelsäure erhält man das Lacton der Oxysäure (Syst. No. 2463); man führt es durch Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser in die Salze der Oxysäure über und zersetzt die auf 0° abgekühlten Lösungen mit verd. Salzsäure (H. E., *A.* **254**, 215). — Prismen mit 1 H_2O. F: 55—56°; verliert über Schwefelsäure leicht das Krystallwasser und schmilzt dann bei 75—76°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; löslich in kalter Sodalösung. — Wird durch salzsäurehaltiges Wasser schon in der Kälte allmählich ganz in ihr Lacton umgewandelt. — $Ca(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Prismen (durch Eindampfen der Salzlösung bis zur plötzlich eintretenden Krystallisation). In kaltem Wasser kaum leichter löslich als in heißem. — $Ca(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 6H_2O$. Große Prismen (durch Eindunsten kalt gesättigter Lösungen über Schwefelsäure).

5. *α-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-isopropyl-β-phenyl-propionsäure* $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Ein Gemisch von 51 g Benzaldehyd und 105 g α-Brom-isovaleriansäureester wird unter Kühlen auf granuliertes Zink tropfen gelassen; nach 4-tägigem Stehen wird mit Schwefelsäure versetzt und der Ester mit Barytwasser verseift (DAIN, Ж. **29**, 659; *C.* **1898** I, 884). — Nadeln (aus Ligroin-Benzol). F: 106—107°; leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol (D.). Flüchtig mit Wasserdampf (D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,7 \times 10^{-5}$ (SCHISCHKOWSKI, Ж. **28**, 669; *Ph. Ch.* **22**, 177). — Bei der Destillation geht ein geringer Teil der Säure unzersetzt über (201—210°); die Hauptmenge wird in CO_2, H_2O und γ-Methyl-α-phenyl-α-butylen (Bd. V, S. 497) zersetzt (D.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen neben letzterem Benzoesäure (aus Benzaldehyd) und Isovaleriansäure (D.). — Salze: D. $NaC_{12}H_{15}O_3 + 4H_2O$. Warzen. — Kaliumsalz. Hygroskopisch. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Weiß. Amorph. — $Ca(C_{12}H_{15}O_3)_2$. Krystalle. — Bariumsalz. Hygroskopisch.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. bei der Säure. — Dickes gelbliches Öl (DAIN, Ж. **28**, 598; **29**, 660). — Verbindung $C_{14}H_{19}O_3BrZn = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot ZnBr) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 1-wöchigem Stehen von 1 Mol.-Gew.

Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. α-Brom-isovaleriansäureester mit reinem Zink in einer CO_2-Atmosphäre unter Kühlung (DAIN, Ж. 28, 597). Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. Wird von Wasser unter Bildung des Äthylesters zersetzt.

6. ***γ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-buttersäure, β-Oxy-β-methyl-β-phenyl-pivalinsäure*** $C_{12}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 65 g Acetophenon, 40 g Zink und 50 g absol. Äther allmählich mit 100 g α-Brom-isobuttersäure-äthylester, gelöst in 150 g Äther, erhitzt 3 Stdn. auf dem Wasserbade und zersetzt das Reaktionsprodukt in üblicher Weise mit verd. Schwefelsäure; als Nebenprodukt entstehen Isobuttersäureäthylester und etwas Dypnon (Bd. VII, S. 485) (COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 356). — Sirupöse Flüssigkeit. Kp_{10}: 154° (C.). — Liefert bei der Verseifung mit verd. alkoh. Kalilauge in der Kälte Acetophenon und Isobuttersäure (C.). Geht unter dem Einfluß von P_2O_5 oder beim Destillieren größerer Mengen bei ungenügendem Vakuum in α.α-Dimethyl-β-phenyl-vinylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 628) über (C.; BLAISE, C., *C. r.* **141**, 724).

7. ***2-[α-Oxy-n-amyl]-benzol-carbonsäure-(1), 2-[α-Oxy-n-amyl]-benzoesäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Sedanolsäure (S. 36) mit alkal. Permanganatlösung bei 0° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 1428, 1429; *R. A. L.* [5] **6 I**, 369). — Nädelchen (aus Äther durch Petroläther). F: 71—72°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Essigester, unlöslich in Petroläther. — Geht leicht, besonders in Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure, in ihr Lacton (Syst. No. 2463) über. Wird durch heiße Permanganatlösung zu 2-Carboxy-phenylglyoxylsäure und Phthalsäure oxydiert. — $AgC_{12}H_{15}O_3$.

8. ***5-Oxy-2-isoamyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-2-iso-amyl-benzoesäure*** $C_{12}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Säure, der vielleicht diese Konstitution zukommt, und ihren Äthylester s. bei m-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905).

CO_2H / C_5H_{11} / HO- (Strukturformel)

9. ***α-Oxy-α-m-tolyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-äthyl-β-m-tolyl-propionsäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht aus m-Toluylaldehyd, α-Brom-buttersäure-äthylester und Zink; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verseift dann den Ester mit Kalilauge (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, Ж. **40**, 764; *C.* **1908 II**, 1434). — Nadeln (aus Wasser). F: 109,5—110°. Leicht löslich in Äther, Alkohol; löslich in Wasser; $CHCl_3$. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen α-m-Tolyl-α-butylen (Bd. V, S. 499) und m-Toluylsäure (?). — $KC_{12}H_{15}O_3 + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Voluminöser Niederschlag. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 8H_2O$. Tafeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Flüssig. Kp_{31}: 187,5—188°; D_4^{15}: 1,0477 (G.-T., Ж. **40**, 763; *C.* **1908 II**, 1434).

10. ***α-Oxy-α-p-tolyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-äthyl-β-p-tolyl-propionsäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von α-Brom-buttersäureester und p-Toluylaldehyd unter Kühlung; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure und verseift den Ester durch 10-stdg. Kochen mit 7%iger wäßr. Kalilauge (MAZUREWITSCH, Ж. **39**, 184, 188; *C.* **1907 II**, 146). — Prismen oder Nädelchen. F: 134—135°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, löslich in Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in α-p-Tolyl-α-butylen (Bd. V, S. 499), CO_2 und Wasser; außerdem entstehen geringe Mengen von Buttersäure und p-Toluylsäure. — $KC_{12}H_{15}O_3 + H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Nädelchen. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$. Täfelchen. In heißem Wasser schwer löslich.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Dickflüssiges Öl. Kp_{28}: 190,5—191°; $D_{4,\mathrm{vac}}^{18}$: 1,04243; n_D^{18}: 1,50159 (M., Ж. **39**, 184; *C.* **1907 II**, 146).

11. ***α-Oxy-β-methyl-α-p-tolyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-β-p-tolyl-propionsäure, β-Oxy-β-p-tolyl-pivalinsäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (S. 285) entsteht beim Gießen von 50 g α-Brom-isobuttersäureester und 30 g p-Toluylaldehyd auf granuliertes Zink; nach 3 Tagen wird die

Reaktionsmasse mit Wasser zerlegt und der gewonnene Rohester mit Barytwasser verseift (ZELTNER, Ж. **34**, 119; *C.* **1902** I, 1293). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 111,5° bis 112,5°. Schwer löslich in Wasser. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Zerfällt beim Destillieren allein, oder mit 10%iger Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Einschlußrohr auf dem Wasserbade in β-Methyl-α-p-tolyl-α-propylen (Bd. V, S. 499), CO_2 und H_2O. — $KC_{12}H_{15}O_3$. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2$.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Gelbliche Flüssigkeit von Glycerinkonsistenz. Kp_{15}: 171—173°; n_D^{19}: 1,50433 (Z., Ж. **34**, 124; *C.* **1902** I, 1293).

12. ***β-Oxy-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure, β-[4-Isopropyl-phenyl]-hydracrylsäure*** $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Ester entsteht durch Kondensation von Bromessigsäureäthylester, mit Cuminol und einem Kupferzinkpaar und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure; der Rohester wird durch Schütteln mit Barytwasser verseift (BRONSTEIN, Ж. **39**, 582; *C.* **1907** II, 1334). — Nadeln. F: 95°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther. — Beim Destillieren der Oxysäure mit Schwefelsäure oder bei langandauerndem Kochen ihres Esters mit Barytwasser entsteht 4-Isopropyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 629). — $NaC_{12}H_{15}O_3$. Hygroskopische Nadeln. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 8^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

β-Oxy-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure, β-[2-Nitro-4-isopropyl-phenyl]-hydracrylsäure $C_{12}H_{15}O_5N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von β-Brom-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure in ziemlich konz. kochende Sodalösung, neben [2-Nitro-4-isopropyl-phenyl]-äthylen (Bd. V, S. 499) (EINHORN, HESS, *B.* **17**, 2024). Das Amid (s. u.) entsteht beim Erwärmen des Lactons der β-Oxy-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2463) mit wäßr. Ammoniak oder beim Behandeln von β-Brom-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure mit überschüssigem Ammoniak; man verseift das Amid durch Kochen mit Salzsäure (1 Tl. konz. Salszäure + 1 Tl. Wasser) (E., H.). — Schwach weingelbe Blättchen (aus heißem, mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser). F: 119—120°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton, schwieriger in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 190° in Wasser und 2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 629). Beim Erhitzen mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht β-Brom-β-[2-nitro-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure.

Amid $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Schwach grünlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 150°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff (E., H., *B.* **17**, 2023).

13. ***3-Oxy-1-methyl-x-tert.-butyl-benzol-carbonsäure-(x)*** $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

Nitril der Methyläthersäure, x-tert.-Butyl-x-cyan-m-kresol-methyläther $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem Methyläther des x-tert.-Butyl-m-kresols (Bd. VI, S. 550) durch folgeweises Nitrieren in Eisessig, Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und Austausch von NH_2 gegen CN (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 84336; *Frdl.* **4**, 1297). — Gelblichweiße Nadeln. F: 117°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei Behandlung mit Salpeterschwefelsäure ein Dinitroderivat, das Moschusgeruch besitzt.

14. ***α-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenylessigsäure, 2-Methyl-5-isopropyl-phenylglykolsäure, Carvacrylglykolsäure, 2-Methyl-5-isopropyl-mandelsäure*** $C_{12}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-5-isopropyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) mit Natriumamalgam (CLAUS, *J. pr.* [2] **42**, 513; **43**, 534; **46**, 485 Anm.). — Vierseitige Tafeln (aus Wasser). F: 124°; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (C., *J. pr.* [2] **42**, 513). — Salze: C., *J. pr.* [2] **42**, 514. — $NaC_{12}H_{15}O_3$ (bei 120°). — $KC_{12}H_{15}O_3$. — $Cu(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 8H_2O$. Grüne Kryställchen. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. — $Ca(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Krusten.

CH_3
CH(OH)·CO_2H
$CH(CH_3)_2$

15. *α-Oxy-2.3.4.5-tetramethyl-phenylessigsäure, 2.3.4.5-Tetramethyl-phenylglykolsäure, 2.3.4.5-Tetramethyl-mandelsäure* $C_{12}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.3.4.5-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) mit Natriumamalgam (CLAUS, FÖHLISCH, *J. pr.* [2] **38**, 233). — Hexaeder (aus Alkohol). F: 160°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform usw. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 2.3.4.5-Tetramethyl-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 569). — $KC_{12}H_{15}O_3 + 4H_2O$. Krystallinisch. Äußerst löslich in Wasser. — $Ca(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Feine Blättchen.

(Formel: $HO_2C\cdot CH(OH)$ am Benzolring mit vier CH_3)

16. *α-Oxy-2.3.4.6-tetramethyl-phenylessigsäure, 2.3.4.6-Tetramethyl-phenylglykolsäure, 2.3.4.6-Tetramethyl-mandelsäure* $C_{12}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der 2.3.4.6-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) mit Natriumamalgam (CLAUS, FOECKING, *B.* **20**, 3100). — Prismen. F: 156°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $NaC_{12}H_{15}O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallinisch. — $Ca(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, CH_3, CH_3 und $CH(OH)\cdot CO_2H$)

17. *α-Oxy-2.3.5.6-tetramethyl-phenylessigsäure, 2.3.5.6-Tetramethyl-phenylglykolsäure, 2.3.5.6-Tetramethyl-mandelsäure* $C_{12}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der 2.3.5.6-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1293) mit Natriumamalgam (C., F., *B.* **20**, 3102). — Warzen. F: 146°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — $Ca(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, CH_3, CH_3 und $CH(OH)\cdot CO_2H$)

7. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_3$.

1. *β-Oxy-β-phenyl-hexan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-önanthsäure* $C_{13}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Valerophenon mit Jodessigester und Magnesium in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure; man erhält die Säure aus dem Rohester durch Verseifung (SCHROETER, *B.* **41**, 11). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 106° bis 107°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe; durch Eis wird aus der Lösung die β-Butyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 630) gefällt. — Zersetzungsgeschwindigkeit beim Erhitzen auf 150°: SCH.

2. *δ-Oxy-γ-benzyl-pentan-α-carbonsäure, δ-Oxy-γ-benzyl-n-capronsäure* $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2463) dieser Säure entsteht beim mehrstündigen Kochen des α-Benzyl-α-acetyl-glutarsäureesters (dargestellt aus der Natriumverbindung des α-Benzyl-acetessigesters und β-Jod-propionsäureesters) mit verd. Salzsäure, Behandlung des gebildeten Spaltungsproduktes mit Natriumamalgam und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure; man verseift das Lacton durch Kochen mit Barytwasser (FITTIG, CHRIST, *A.* **268**, 127). — $Ba(C_{13}H_{17}O_3)_2$ (bei 100°). Amorph.

3. *β-Oxy-δ-methyl-β-phenyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxy-δ-methyl-β-phenyl-n-capronsäure* $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Isovalerophenon mit Jodessigester und Magnesium in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure; man erhält die Säure durch Verseifen des Rohesters (SCHROETER, *B.* **40**, 1602). — Krystalle (aus Alkohol durch Wasser) mit $1H_2O$. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 125—126°, wasserfrei bei 128° bis 129°. Aus der gelbbraunen Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Eis β-Isobutyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 630) ausgefällt.

4. *δ-Oxy-γ.γ-dimethyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure (?), γ-Oxy-β.β-dimethyl-α-benzyl-buttersäure (?)* $C_{13}H_{18}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge auf je 2 Mol.-Gew. Zimtaldehyd und Isobutyraldehyd, neben Zimtisobutyraldol (Bd. VIII, S. 137) (MICHEL, SPITZAUER, *M.* **22**, 1126). — Die aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure geht sofort in das Lacton $C_{13}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2463) über. — $AgC_{13}H_{17}O_3$ (M., SP., *M.* **22**, 1130).

5. *α-Oxy-α-[4-isopropyl-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-[4-isopropyl-phenyl]-isobuttersäure* $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

B. Der Äthylester entsteht durch Einw. von α-Brom-propionsäureester und Zink auf Cuminaldehyd und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Schwefelsäure; man verseift den Ester mit 15%iger Natronlauge (GRIGOROWITSCH, Ж. **32**, 325; *C.* **1900** II, 533). — Krystalle. F: 123°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Äther. — Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht α-Methyl-4-isopropyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 631). — $NaC_{13}H_{17}O_3 + 2^1/_2 H_2O$. Kryställchen. — $Ca(C_{13}H_{17}O_3)_2 + 3^1/_2 H_2O$. — $Ba(C_{13}H_{17}O_3)_2 + 4 H_2O$. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

6. ***4-[δ-Methyl-n-amyl]-salicylsäure***[1]) $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ oder ***4-Methyl-3-isoamyl-salicylsäure***[1]) $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

4-[γ.δ-Dibrom-δ-methyl-n-amyl]-salicylsäure $C_{13}H_{16}O_3Br_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ oder **4-Methyl-3-[β.γ-dibrom-isoamyl]-salicylsäure** $C_{13}H_{16}O_3Br_2 = (CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure $C_{13}H_{16}O_3$, d. i. 4-[δ-Methyl-γ-pentenyl]-salicylsäure oder 4-Methyl-3-[γ-methyl-β-butenyl]-salicylsäure (S. 317) und Brom in Chloroform (MEERWEIN, *A.* **358**, 81). — Prismen (aus Alkohol). F: 160—161°.

8. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{20}O_3$.

1. ***β-Oxy-β-phenyl-heptan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-n-caprylsäure*** $C_{14}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kondensation von Caprophenon (Bd. VII, S. 333) mit Jodessigester und Magnesium in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure; die Säure erhält man aus dem Rohester durch Verseifung (SCHROETER, *B.* **40**, 1603; **41**, 7). — Nadeln (aus Petroläther, verd. Alkohol oder Schwefelkohlenstoff). F: 79—80,5°.

2. ***α-Oxy-α-[4-isopropyl-phenyl]-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-α-äthyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. molekularer Mengen von Cuminol und α-Brom-buttersäureester auf Zink und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser und verd. Schwefelsäure. Man verseift den Ester mit Natronlauge (KALISCHEW, Ж. **37**, 905; *C.* **1906** I, 347). — Krystalle (aus Benzol oder wäßr. Alkohol). F: 124,5—125,5°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, sehr wenig löslich in Petroläther. — Spaltet beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure Wasser und CO_2 ab. — $NaC_{14}H_{19}O_3$. Nädelchen. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{14}H_{19}O_3$. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Ca(C_{14}H_{19}O_3)_2 + 4 H_2O$. Dem Bariumsalz sehr ähnlich. — $Ba(C_{14}H_{19}O_3)_2 + 4 H_2O$. Nädelchen. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser.

3. ***α-Oxy-β-methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure, β-Oxy-β-[4-isopropyl-phenyl]-pivalinsäure*** $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von α-Brom-isobuttersäureester und Cuminol auf ein Zn-Cu-Paar bei 50° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure; die Säure erhält man aus dem Ester durch Verseifung (SSAPOSHNIKOW, Ж. **31**, 250; *C.* **1899** I, 1204). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 106°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Bei der Destillation mit 25%iger Schwefelsäure entsteht β-Methyl-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-propylen (Bd. V, S. 504). — $NaC_{14}H_{19}O_3 + 3 H_2O$. Löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $KC_{14}H_{19}O_3$. — $AgC_{14}H_{19}O_3$. — $Ca(C_{14}H_{19}O_3)_2 + 4 H_2O$. — $Ba(C_{14}H_{19}O_3)_2 + 4 H_2O$.

4. ***α-Oxy-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenylessigsäure, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglykolsäure, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-mandelsäure*** $C_{14}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BAUR, *B.* **33**, 2568. — *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1295) mit Zinkstaub und 50%iger Schwefelsäure (BAUR, *B.* **31**, 1347). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120° (B., *B.* **31**, 1347).

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $CH(OH)\cdot CO_2H$, $C(CH_3)_3$ und CH_3 (links)]

9. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{22}O_3$.

1. ***Alantsäure, Alantolsäure*** $C_{15}H_{22}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{20}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen des aus der Wurzel von Inula Helenium durch Destillation mit Wasserdampf gewonnenen Lactons (Alantolacton $C_{15}H_{20}O_2$, Syst. No. 2463) mit verd. Kalilauge; die freie Säure entsteht

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

beim Versetzen mit verd. Salzsäure unter Eiskühlung (KALLEN, *B.* **9**, 155; BREDT, POSTH, *A.* **285**, 358). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 94°, dabei in das Lacton übergehend (B., P.). Wenig löslich in kaltem Wasser (K.), leicht in Alkohol (K.; B., P.) und Äther (B., P.). — Geht schon beim Erwärmen mit säurehaltigem Wasser völlig in das Lacton über (B., P.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in absol. Alkohol entsteht Alantolactondihydrochlorid $C_{15}H_{22}O_2Cl_2$ (Syst. No. 2461) (K.). — $AgC_{15}H_{21}O_3$. *B.* Aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes durch Fällen mit Silbernitrat bei 55° (B., P.). Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Äther. — $Ca(C_{15}H_{21}O_3)_2 + 6H_2O$ (B., P.). — $Ba(C_{15}H_{21}O_3)_2 + 5H_2O$. Kryställchen (aus heißem Wasser) (B., P.).

Methylester $C_{16}H_{24}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{20}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Alantolsäure und Methyljodid in Äther (BREDT, POSTH, *A.* **285**, 361). — Krystallmasse. F: 83°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton und Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Petroläther. — Zerfällt bei 170° in Methylalkohol und das Alantolacton (Syst. No. 2463).

Äthylester $C_{17}H_{26}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{20}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Alantolsäure und Äthyljodid in Äther (B., P., *A.* **285**, 362). — F: 79—80°. In fast allen Lösungsmitteln ebenso leicht löslich wie der Methylester.

Amid $C_{15}H_{23}O_2N = HO\cdot C_{14}H_{20}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung des Alantolactons (Syst. No. 2463) (KALLEN, *B.* **9**, 156). Beim Auflösen des Äthylesters der Alantolsäure (s. o.) in alkoh. Ammoniak (BREDT, POSTH, *A.* **285**, 363). — Krystalle (aus heißem absol. Alkohol). Schmilzt bei ca. 194—197° (B., P.), bei ca. 210° (K.) unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, besser in heißem (B., P.). — Zerfällt bei 200° in Ammoniak und Alantolacton (B., P.). — $2C_{15}H_{23}O_2N + HCl$. Warzen. Sehr leicht löslich in Alkohol (K.). Schmilzt bei etwa 150° unter Zersetzung (B., P.).

Acetylderivat des Amids $C_{17}H_{25}O_3N$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Alantolsäureamid mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr im Wasserbad (BREDT, POSTH, *A.* **285**, 364). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 179° unter Zersetzung.

2. ***Isoalantolsäure*** $C_{15}H_{22}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{20}\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Isoalantolacton $C_{15}H_{20}O_2$ (aus Inula Helenium) (Syst. No. 2463) durch 8-stdg. Erwärmen mit Natronlauge; man versetzt mit verd. Salzsäure unter Kühlung (SPRINZ, *B.* **34**, 778). — Geht beim Erhitzen in das Lacton über; ebenso wird aus heißer wäßr. Lösung durch Salzsäure oder Salpetersäure das Lacton gefällt. — $AgC_{15}H_{21}O_3$. F: 158° (Zers.). — $Ca(C_{15}H_{21}O_3)_2$. — $Ba(C_{15}H_{21}O_3)_2 + 5H_2O$. F: 226—228°.

Äthylester $C_{17}H_{26}O_3 = HO\cdot C_{14}H_{20}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit Äthyljodid am Rückflußkühler in Äther (SP., *B.* **34**, 778). — Rhomben (aus Alkohol).

Amid $C_{15}H_{23}O_2N = HO\cdot C_{14}H_{20}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Isoalantolacton $C_{15}H_{20}O_2$ (Syst. No. 2463) durch Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung (SP., *B.* **34**, 779). — Nadeln (aus heißem absol. Alkohol). F: 237—239°. Sehr wenig löslich in kaltem Äther und Alkohol.

Acetylderivat des Amids $C_{17}H_{25}O_3N$. *B.* Aus Isoalantolsäureamid und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei 100° (SP., *B.* **34**, 779). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 212°.

10. Oxy-carbonsäure $C_{27}H_{46}O_3$ (aus Cholesterin bei der Kalischmelze erhalten) s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_3$.

1. ***β-[2-Oxy-phenyl]-acrylsäuren, 2-Oxy-zimtsäuren, Cumarsäure und Cumarinsäure*** $C_9H_8O_3$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, von den Namen „Cumarsäure“ und „Cumarinsäure“ abgeleiteten Namen.

β α
CH:CH·CO₂H → $\overset{\beta}{C}H:\overset{\alpha}{C}H\cdot CO_2H$ am Benzolring (Stellung 1), OH in Stellung 2; Ringpositionen 1–6.

a) ***trans-Form, o-Cumarsäure,*** gewöhnlich schlechthin ***Cumarsäure*** genannt $C_9H_8O_3 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \\ \parallel \\ H\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konfiguration vgl. WISLICENUS, Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen [Leipzig 1887], S. 54; BORSCHE, *B.* **37**, 346; MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 552; STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 330.

V. Cumarsäure findet sich, häufig in Verbindung mit Cumarin (Syst. No. 2464), im Steinklee (Melilotus officinalis) (ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 30) und in den Fahamblättern (von Angraecum fragrans) (Zw., *A. Spl.* **8**, 31).

B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 3 Tln. Salicylaldehyd mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 4 Tln. Natriumacetat und Verseifung der entstandenen Acetylcumarsäure mit heißer verd. Alkalilauge (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 285). Durch Diazotierung von 2-Amino-zimtsäure in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und Kochen des Diazoniumsalzes mit Wasser (E. FISCHER, *B.* **14**, 479; E. F., KUZEL, *A.* **221**, 274). Beim Kochen von Cumarin mit konz. Kalilauge (DELALANDE, *A. ch.* [3] **6**, 345; *A.* **45**, 334; BLEIBTREU, *A.* **59**, 183; ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 23), oder leichter beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 141; **226**, 351; REYCHLER, *Bl.* [4] **3**, 551; *C.* **1908** I, 2097; vgl. auch MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 580).

Nadeln (aus Wasser). F: 208° (FITTIG, EBERT, *A.* **226**, 351), 207—208° (PERKIN, *Soc.* **21**, 56; *A.* **147**, 232), 205—206° (E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 274). Läßt sich sublimieren (ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 24). Verflüchtigt sich nicht mit den Wasserdämpfen (FITT., E., *A.* **226**, 351). Leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser (ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 24), sehr schwer in Äther, unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2 (FITT., E., *A.* **226**, 351). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,14 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 277). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 754. Löst sich in Ammoniak und verdünnten Alkalien zur gelblichen Flüssigkeit, die im reflektierten Licht grüne Fluorescenz zeigt (empfindliche Reaktion) (ZWENGER). — Geht bei 14-tägiger Belichtung in eine dimere Cumarsäure $(HO \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1168) über (STRÖM, *B.* **37**, 1384). Cumarsäure liefert bei mehrtägiger Belichtung ihrer Lösung in Benzol oder Methylalkohol mit der Uviol-Quecksilberlampe ca. 75 % Cumarin (STOERMER, *B.* **42**, 4867). Erhitzt man Cumarsäure bei ca. 15 mm Druck, so beginnt sie oberhalb 200° sich zu zersetzen, und es destilliert o-Vinyl-phenol (Bd. VI, S. 560) (FRIES, FICKEWIRTH, *B.* **41**, 369). Erhitzt man Cumarsäure bei gewöhnlichem Druck, so bildet sich bei 200—202°, rascher bei 207° unter Entwicklung von annähernd 1 Mol.-Gew. CO_2 dimeres o-Vinyl-phenol (Bd. VI, S. 560) (KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **236**, 561; vgl. FRIES, FICK., *B.* **41**, 367). Bei der Reduktion von Cumarsäure mit Natriumamalgam in Wasser entsteht Hydro-o-cumarsäure (Melilotsäure, S. 241) (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 286). Cumarsäure wird bei 24-stdg. Stehen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure völlig in Cumarin umgewandelt (FITTIG, E., *A.* **226**, 351). Gibt beim Stehen mit Brom in CS_2-Lösung 3.6-Dibrom-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2464) (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1962, 1966; vgl. FITT., E., *A.* **226**, 352). Bildet beim Erhitzen mit P_2S_5 auf 120° Thiocumarin $C_6H_4 \langle {CH=CH \atop O - CS} \rangle$ (Syst. No. 2464) (TIEMANN, *B.* **19**, 1661). Liefert beim Kochen mit alkoh. Hydroxylaminlösung β-Amino-hydro-o-cumarsäure (Syst. No. 1911) (POSNER, *B.* **42**, 2530). Gibt beim Schmelzen mit Kali unter CO_2-Entwicklung Salicylsäure (BLEIBTREU, *A.* **59**, 189). Zersetzt sich ziemlich rasch beim Kochen mit 10 %iger Schwefelsäure unter CO_2-Entwicklung (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1714). Bildet in natronalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat Methyläthercumarsäure-methylester (S. 291) (PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2077). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol Äthyläthercumarsäure-äthylester (S. 291) (FITT., E., *A.* **216**, 146). Gibt beim Schütteln der alkal. Lösung mit Chlorameisensäuremethylester Carbomethoxycumarsäure (S. 290) (E. FISCHER, *B.* **42**, 226). Bildet in natronalkalischer oder alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 5-Benzolazocumarsäure (Syst. No. 2143) (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4126). Therapeutische Wirkung des Natriumsalzes: MORGAN, *C.* **1905** II, 162.

Br·[Benzolring]—CH=CBr / —O—CO (3.6-Dibrom-cumarin)

$AgC_9H_7O_3$. Niederschlag (DELALANDE, *A. ch.* [3] **6**. 346; *A.* **45**, 335). Fast unlöslich in Wasser (ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 27). — $Ba(C_9H_7O_3)_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser (Zw.). — $Zn(C_9H_7O_3)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (Zw.). — $Th(C_9H_7O_3)_4$. *B.* Aus cumarsaurem Natrium und Thoriumnitrat (MARTINDALE, *C.* **1905** II, 881). Radioaktiv. — $Pb(C_9H_7O_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in überschüssigem Bleiacetat (Zw.).

Methyläthercumarsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Tln. 2-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43) mit 1 Tl. Natriumacetat und 3 Tln. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° (PERKIN, *Soc.* **31**, 414; *J.* **1877**, 793). Beim Behandeln von 2-Methoxy-zimtaldehyd (Bd. VIII, S. 129) mit Silberoxyd in Wasser (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] **51**, 320). Durch Einw. von Dimethylsulfat auf Cumarsäure in Gegenwart von Natronlauge und Verseifung des entstandenen Methyläthercumarsäuremethylesters mit Natronlauge in wäßr. Alkohol (PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2077). Aus Methyläthercumarinsäure (S. 292) durch Einw. des Sonnenlichts auf die alkoh.

Lösung (PERKIN, *Soc.* **39**. 409; vgl. STOERMER, *B.* **42**, 4866), durch Erhitzen bis zum Siedepunkt (PE., *Soc.* **31**, 421), oder Kochen mit verd. Mineralsäuren (PE., *Soc.* **39**, 410). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 9,2 g Natrium in 110 g absol. Alkohol nacheinander mit 29,2 g Cumarin und 59 g Methyljodid, läßt über Nacht stehen und erhitzt 2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden; den entstandenen Methyläthercumarsäure-methylester verseift man mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (REYCHLER, *Bl.* [4] **3**, 552; *C.* **1908** I, 2097). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FLETCHER, *Soc.* **39**, 449; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 621). F: 182—183° (PE., *Soc.* **31**, 414), 183—184° (PSCH., EIN.), 185—186° (R.). — Polymerisiert sich beim Liegen am Lichte zu dimerer Methyläthercumarsäure $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1168) (B., K., *J. pr.* [2] **51**, 322). Wird in methylalkoholischer Lösung bei längerer Einw. der ultravioletten Strahlen zu etwa 75% in Methyläthercumarinsäure umgelagert (ST., *B.* **42**, 4867). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 241) (PE., *Soc.* **39**, 415). Verbindet sich mit der berechneten Menge Brom in Chloroform oder CS_2 zu α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 243) (PE., *Soc.* **39**, 421; vgl. FITTIG, *A.* **216**, 158); bei der Einw. von Bromdämpfen entsteht α.β-Dibrom-β-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 243) (PE., *Soc.* **39**, 417). Gibt beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5) Methyläther-eso-dinitro-cumarsäure (S. 294) (PE., *Soc.* **39**, 416). Bildet bei der Einw. von PCl_5 ein Chlorid, das beim Behandeln mit Ammoniak Methyläthercumarsäure-amid (S. 291) liefert (PE., *Soc.* **31**, 414). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird Salicylsäure gebildet (PE., *Soc.* **31**, 414).

Äthyläthercumarsäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd-äthyläther (Bd. VIII, S. 43), Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 160—170° (PERKIN, *Soc.* **39**, 413). Durch Erhitzen von Cumarsäure mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. Äthyljodid in absol. Alkohol im Wasserbade und Verseifung des entstandenen Äthyläthercumarsäure-äthylesters (S. 291) mit verd. Kalilauge (FITTIG; EBERT, *A.* **216**, 146). Aus Äthyläthercumarinsäure (S. 292) beim Destillieren oder bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur (F., E., *A.* **216**, 144), beim Kochen mit verd. Mineralsäuren oder mit Jod in CS_2 (MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 579). Bei 3-stdg. Digerieren einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Cumarin in einer absol.-alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat mit 1 Mol.-Gew. Äthyljodid (M., L., *Am.* **36**, 561). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem (F., E., *A.* **216**, 145). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Benzol (P., *Soc.* **39**, 414). F: 132—133° (F., E., *A.* **216**, 146), 133° (M., L., *Am.* **36**, 561), 135° (P.). Schmelzpunkte von Gemischen mit Äthyläthercumarinsäure: M., L., *Am.* **36**, 573, mit β-[2-Äthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 242): M., L., *Am.* **36**, 573. — Äthyläthercumarsäure polymerisiert sich beim Liegen am Licht zu dimerer Äthyläthercumarsäure $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1168) (STRÖM, *B.* **37**, 1385). Läßt sich in methylalkoholischer Lösung durch ultraviolette Strahlen quantitativ in Äthyläthercumarinsäure umwandeln (STOERMER, *B.* **42**, 4867). Wird durch Chromsäuregemisch vollständig zu CO_2 und Wasser oxydiert (F., E., *A.* **216**, 149). Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat in schwach alkal. Lösung Salicylaldehyd-äthyläther bezw. Äthyläthersalicylsäure (S. 64) (F., E., *A.* **216**, 153). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht β-[2-Äthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 242) (F., E., *A.* **216**, 155). Mit der berechneten Menge Brom in CS_2-Lösung wird α.β-Dibrom-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 243) gebildet (F., E., *A.* **216**, 158; M., L., *Am.* **36**, 564). Bei der Einw. überschüssiger Bromdämpfe entsteht α.β-Dibrom-β-[x.x-dibrom-2-äthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 244) (M., L., *Am.* **36**, 575). Einw. von 4 At.-Gew. Brom in Chloroform: M., L., *Am.* **36**, 577.

$Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 21° 0,43 g wasserfreies Salz (F., E., *A.* **216**, 147). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 4H_2O$. Krystallwarzen. Mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, äußerst leicht in Alkohol (F., E., *A.* **216**, 149).

Acetylcumarsäure (Bezeichnung als Tylmarin: *C.* **1907** I, 581) $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben Cumarin durch mehrstündiges gelindes Erhitzen von 3 Tln. Salicylaldehyd mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 4 Tln. Natriumacetat (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 284). — Nadeln (aus Wasser). F: 146° (T., H.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (T., H.). — Zerfällt beim Erhitzen in Essigsäure und Cumarin (T., H.). Wird beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Essigsäure teilweise zersetzt (T., H.). Wird beim Erhitzen mit verd. Natronlauge in Essigsäure und Cumarsäure zerlegt (T., H.).

Carbomethoxycumarsäure, Cumarsäure-O-carbonsäuremethylester $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Cumarsäure in n-Natronlauge mit Chlorameisensäure-methylester unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **42**, 226). — Nadeln (aus heißem Aceton + Wasser). F: 185° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in warmem Chloroform, Benzol und Äther, sehr wenig in heißem

Wasser, unlöslich in Petroläther. Löslich in überschüssigen verd. Alkalien mit gelbgrüner Fluorescenz, beim Ansäuern findet CO_2-Entwicklung statt.

Cumarsäure-O-essigsäure $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 1 Tl. 2-Formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 45) mit 5—6 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. Natriumacetat (RÖSSING, *B.* **17**, 2997). — Nadeln (aus Wasser). F: 190°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt bei der Einw. von Bromdämpfen α.β-Dibrom-β-[2-(carboxy-methoxy)-phenyl]-propionsäure (S. 243). Liefert beim Erhitzen mit konz. Phosphorsäure ein Anhydrid (Syst. No. 2764). — $Ag_2C_{11}H_8O_5$. Schwer löslich.

Methyläthercumarsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Cumarsäure in natronalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat (PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2077). Man führt Methyläthercumarsäure (S. 289) mit PCl_5 in das entsprechende Chlorid über und trägt es allmählich in Methylalkohol ein (PERKIN, *Soc.* **39**, 411). Bei 8—10-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Cumarin, NaOH, Methyljodid und Alkohol im geschlossenen Gefäß auf 100° (unter Umlagerung des zunächst entstandenen Methyläthercumarinsäuremethylesters), besonders in Gegenwart eines geringen Überschusses von Methyljodid (P., *Soc.* **39**, 410). Aus Methyläthercumarinsäure-methylester (S. 293) beim Erhitzen (PE., *Soc.* **31**, 421; REYCHLER, *Bl.* [4] **3**, 554) oder beim Kochen mit etwas Jod (PE., *Soc.* **69**, 1228). — Dickes, stark lichtbrechendes Öl. Kp_{760}: 304—305° (korr.) (PE., *Soc.* **69**, 1228), 293—294° (PSCH., EIN.). D_4^4: 1,1522; D_{15}^{15}: 1,1432; D_{25}^{25}: 1,1371 (PE., *Soc.* **69**, 1228). Dampfdichte: FITTIG, EBERT, *A.* **226**, 354. n_D^{10}: 1,5905 (PE., *Soc.* **39**, 414). Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1147, 1247. — Liefert mit Brom in CS_2-Lösung als Hauptprodukt den bei 68° schmelzenden α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure-methylester (S. 243) neben geringeren Mengen des stereoisomeren, bei 125° schmelzenden α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure-methylesters (S. 243) (PE., *Soc.* **39**, 424). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 200° Methyläthercumarsäureamid (s. u.) (PE., *Soc.* **31**, 421).

Cumarsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 10 g Cumarin mit 3,5 g Natrium in 70 ccm absol. Alkohol (FRIES, KLOSTERMANN, *A.* **362**, 11). — Tafeln (aus Benzin). F: 87°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, schwer in Benzin und Petroläther. Löst sich in sehr verd. Alkalien mit gelber Farbe; diese verschwindet beim Stehen allmählich; gleichzeitig tritt Fluorescenz auf, indem der Ester zu Cumarsäure verseift wird. Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung reduziert beim Erwärmen Silbernitrat.

Äthyläthercumarsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Überführung der Äthyläthercumarsäure in ihr Chlorid und Behandlung des letzteren mit Äthylalkohol (PERKIN, *Soc.* **39**, 414). Neben etwas Äthyläthercumarinsäureäthylester beim Digerieren von Cumarin mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Alkohol; zur Darstellung des reinen Esters verseift man das Rohprodukt durch Kochen mit konz. alkoh. Kalilauge, führt das Säuregemisch durch halbstündiges Kochen mit verd. Salzsäure in reine Äthyläthercumarsäure über und verestert diese durch 7—8-stdg. Digerieren mit absol. Alkohol und einer geringen Menge Schwefelsäure (MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 562). — Flüssig. Kp: 302—304° (P., *Soc.* **39**, 414); Kp_{12}: 176—176,5°; Kp_{11}: 173° bis 174° (M., L.). D_{15}^{15}: 1,090 (P., *Soc.* **39**, 414). n_D^{10}: 1,5579 (P., *Soc.* **39**, 414). — Liefert mit Brom in CS_2-Lösung α.β-Dibrom-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester (S. 243) (P., *Soc.* **39**, 427).

Carbomethoxycumarsäure-chlorid, Cumarsäurechlorid-O-carbonsäuremethylester $C_{11}H_9O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot COCl$. *B.* Aus Carbomethoxycumarsäure (S. 290) und PCl_5 im Wasserbade (E. FISCHER, *B.* **42**, 227). — Nadeln (aus Ligroin). Sehr leicht löslich. Wird von Wasser und Alkohol schon in der Kälte verändert.

Methyläthercumarsäure-amid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 10—14-stdg. Erhitzen von Methyläthercumarsäure-methylester (s. o.) oder Methyläthercumarinsäure-methylester (S. 293) mit alkoh. Ammoniak auf 200° (PERKIN, *Soc.* **31**, 421). Man erwärmt Methyläthercumarsäure (S. 289) mit PCl_5 und behandelt das entstandene Chlorid mit Ammoniak (P., *Soc.* **31**, 414). Man mischt Methyläthercumarinsäure (S. 292) mit PCl_5 und behandelt das Reaktionsprodukt mit Ammoniak (P., *Soc.* **31**, 421). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°.

b) ***cis-Form, Cumarinsäure*** $C_9H_8O_3 = \begin{matrix} H \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \| \\ H \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Struktur und Konfiguration vgl. WISLICENUS, Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen [Leipzig 1887], S. 54; BORSCHE, *B.* **37**, 346; MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 552; STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 330. — *B.* Die Salze der Cumarinsäure entstehen aus Cumarin (Syst. No. 2464) bei kurzem Kochen mit Alkalilauge (WILLIAMSON, *Soc.* **28**, 850, 852; vgl. PERKIN,

Soc. **31**, 418), bei mehrstündigem Kochen mit verd. wäßr. Kaliumcarbonatlösung (FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 140; BORSCHE, *B.* **37**, 348), beim Lösen in siedender Bariumhydroxydlösung (WIL., *Soc.* **28**, 853), oder bei mehrstündigem Kochen mit verd. Natriumäthylatlösung (FI., EB., *A.* **216**, 141). — Die freie Cumarinsäure ist nicht bekannt, da sie schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösungen ihrer Salze in Cumarin und H_2O zerfällt (P., *Soc.* **22**, 192; **31**, 418, 423; WIL., *Soc.* **28**, 851; FI., EB., *A.* **216**, 140). Geschwindigkeit der Cumarinbildung aus Cumarinsäure bei + 3°: HJELT, *B.* **27**, 3331. — Bei 5—6-stdg. Erhitzen des cumarinsauren Natriums in alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht Methyläthercumarinsäure (s. u.); erhitzt man mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr 3 Stdn. auf 100°, so erhält man Methyläthercumarinsäure-methylester (S. 293) (P., *Soc.* **31**, 418, 419; *J.* **1877**, 793; *Soc.* **39**, 410). Bei 4—5-stdg. Erhitzen der alkoh. Lösung des Natriumsalzes mit Äthyljodid auf 100° entstehen Äthyläthercumarinsäure (s. u.) und deren Äthylester (S. 293) (P., *Soc.* **39**, 412). Die alkal. Lösung der Cumarinsäure wird auf Zusatz von Benzoldiazoniumchlorid feurig rot; auf Zusatz von Essigsäure fällt 6-Benzolazo-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2656) aus (B., *B.* **37**, 348).

$C_6H_5\cdot N:N\cdot$ [Benzolring] $\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O$ (Ring)

$Na_2C_9H_6O_3 + H_2O$ (120°). Geht bei 150° in das wasserfreie Salz $Na_2C_9H_6O_3$ über (WIL.; vgl. P., *Soc.* **31**, 418). — $K_2C_9H_6O_3 + H_2O$ (120°). Sehr hygroskopisch (WIL.). — $Ag_2C_9H_6O_3$. Kanariengelber Niederschlag (WIL.). — $BaC_9H_6O_3 + H_2O$ (200°). Sehr leicht löslich in Wasser (WIL.).

Methyläthercumarinsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Cumarin mit Natronlauge und Erhitzen des entstandenen Natriumsalzes der Cumarinsäure in alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 150° (PERKIN, *Soc.* **31**, 419; *J.* **1877**, 793; *Soc.* **39**, 409). Bei 150-stdg. Bestrahlung von Methyläthercumarsäure (S. 289) in methylalkoholischer Lösung mit der Uviol-Quecksilberlampe; Ausbeute ca. 75% (STOERMER, *B.* **42**, 4867). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 9,2 g Natrium in 110 g gewöhnlichem Alkohol und 7,2 g Wasser nacheinander mit 29,2 g Cumarin und 57,5 g Methyljodid, läßt einige Stunden stehen und erhitzt darauf $3^1/_2$ Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden; den gebildeten Methyläthercumarinsäuremethylester verseift man mit Natriumhydroxyd in wäßr. Alkohol (REYCHLER, *Bl.* [4] **3**, 553; *C.* **1908 I**, 2097). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FLETCHER, *Soc.* **39**, 448; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 621). F: 88—89° (P., *Soc.* **31**, 419). Mäßig löslich in Petroläther (P., *Soc.* **39**, 409) und 50%iger Essigsäure, sehr leicht in Alkohol (P., *Soc.* **31**, 419). — Methyläthercumarinsäure geht, in konz. alkoh. Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt, in Methyläthercumarsäure über; diese Umwandlung wird durch die ultravioletten Strahlen bewirkt (P., *Soc.* **39**, 409), erfolgt aber nur zu 25% der Säure (STOERMER, *B.* **42**, 4866). Auch beim Erhitzen zum Sieden (P., *Soc.* **31**, 421) oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren (P., *Soc.* **39**, 410) wird Methyläthercumarinsäure in Methyläthercumarsäure umgelagert. Liefert mit Natriumamalgam β-[2-Methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 241) (P., *Soc.* **39**, 415). Gibt beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,5) Methyläther-eso-dinitro-cumarsäure (S. 294) (P., *Soc.* **39**, 416). Verbindet sich mit der berechneten Menge Brom in CS_2 zu α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 243) (P., *Soc.* **39**, 420; vgl. FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 158). Bei der Einw. von Bromdämpfen entsteht α.β-Dibrom-β-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 243) (P., *Soc.* **39**, 417). Mischt man Methyläthercumarinsäure mit PCl_5 und behandelt das Reaktionsprodukt mit Ammoniak, so erhält man Methyläthercumarsäure-amid (S. 291) (P., *Soc.* **31**, 421). Beim Schmelzen von Methyläthercumarinsäure mit Kaliumhydroxyd entsteht Salicylsäure (P., *Soc.* **31**, 419). — $AgC_{10}H_9O_3$. Krystallinisch (P., *Soc.* **31**, 419). — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2$ (bei 100°) (P., *Soc.* **39**, 410). Krystalle.

Äthyläthercumarinsäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthyläthercumarsäure in methylalkoholischer Lösung unter der Einw. von ultravioletten Strahlen in quantitativer Ausbeute (STOERMER, *B.* **42**, 4867). Entsteht neben Äthyläthercumarinsäureäthylester, wenn man eine Lösung von Cumarin in Natronlauge einengt und den Rückstand mit Alkohol und Äthyljodid in geschlossenem Gefäß auf 100° erhitzt (PERKIN, *Soc.* **39**, 412). Bei 3-stdg. Digerieren von 6 g Cumarin mit 6,6 g Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat, bereitet aus 1,9 g Natrium und 50 ccm 96%igem Alkohol (MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 562; vgl. FITTIG, EBERT, *A.* **216**, 142). — Blättchen oder kleine glänzende Krystalle (aus Wasser), glänzende Tafeln (aus einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Alkohol). F: 101—102° (F., E.), 103—104° (P.), 103° (M., L.). Schmelzpunkte von Gemischen mit β-[2-Äthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 242): M., L., *Am.* **36**, 572, mit Äthyläthercumarsäure (S. 290): M., L., *Am.* **36**, 573. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (F., E.). Mäßig löslich in heißem Petroläther, leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff (P.). — Wandelt sich beim Destillieren oder längeren Erhitzen in Äthyläthercumarsäure um (F., E.). Diese Umwandlung erfolgt auch beim Kochen mit verd.

Mineralsäuren oder mit Jod in CS_2 (M., L., *Am.* **36**, 579). Bleibt beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung unverändert (M., L., *Am.* **36**, 579). Wird von Chromsäuregemisch vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt (F., E., *A.* **216**, 149). Liefert bei der Oxydation von $KMnO_4$ in schwach alkal. Lösung Salicylaldehydäthyläther (Bd. VIII, S. 43) bezw. Äthyläthersalicylsäure (S. 64) (F., E., *A.* **216**, 150). Wird von Natriumamalgam in β-[2-Äthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 242) übergeführt (F., E., *A.* **216**, 153). Addiert Chlor in CCl_4-Lösung unter Bildung von α.β-Dichlor-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 242) (M., L., *Am.* **36**, 578). Gibt mit der berechneten Menge Brom in CS_2-Lösung α.β-Dibrom-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 243) (F., E., *A.* **216**, 157; M., L., *Am.* **36**, 564). Mit 4 At.-Gew. Brom in Chloroformlösung wird α.β-Dibrom-β-[x-brom-2-äthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 244) gebildet (M., L., *Am.* **36**, 576). Einw. von überschüssigen Bromdämpfen: M., L., *Am.* **36**, 574.

$Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2 H_2O$. Nadeln. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 21° 2,15 g wasserfreies Salz (F., E., *A.* **216**, 147). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2 H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (F., E., *A.* **216**, 148).

Methyläthercumarinsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen von cumarinsaurem Natrium (aus Cumarin und siedender Natronlauge) in alkoh. Lösung mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (PERKIN, *Soc.* **31**, 418; *J.* **1877**, 793). — Flüssig. Kp_{250}: 247°; D_4^4: 1,1494; D_{15}^{15}: 1,1406; D_{25}^{25}: 1,1343 (P., *Soc.* **69**, 1228). $n_D^{19,5}$: 1,5718 (P., *Soc.* **39**, 414). Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* **69**, 1147, 1247. — Geht beim Destillieren (von 275° an) zum Teil in Methyläthercumarsäuremethylester über (REYCHLER, *Bl.* [4] **3**, 554; *C.* **1908 I**, 2097; vgl. auch P., *Soc.* **31**, 420). Der Übergang in die stereoisomere Verbindung erfolgt auch beim Kochen mit geringer Menge Jod (P., *Soc.* **69**, 1228). Mit Brom in CS_2-Lösung entsteht als Hauptprodukt der α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure-methylester vom Schmelzpunkt 125° (S. 243) und daneben in geringer Menge der stereoisomere Ester vom Schmelzpunkt 68° (S. 243) (P., *Soc.* **39**, 424). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 200° entsteht Methyläthercumarsäure-amid (S. 291) (P., *Soc.* **31**, 421).

Äthyläthercumarinsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eindampfen einer Lösung von 14,5 g Cumarin in 8 g NaOH enthaltender Natronlauge und 4—5-stdg. Erhitzen des entstandenen cumarinsauren Natriums in Alkohol mit 32 g Äthyljodid im geschlossenen Gefäß auf 100° (PERKIN, *Soc.* **39**, 412, 413). — Flüssig. Kp: 290—291°. D_{15}^{15}: 1,084; D_{30}^{30}: 1,074.

c) ***Substitutionsprodukte der beiden stereoisomeren Cumarsäuren*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

In den Benennungen der hier unter c) zusammengestellten Verbindungen soll mit . . . cumarsäure keine bestimmte Konfiguration ausgedrückt sein, außer in den Fällen, wo Paare von Stereoisomeren aufgeführt werden.

Äthyläther-β-chlor-cumarsäure $C_{11}H_{11}O_3Cl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CCl:CH \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge neben 2-Äthoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 85) bei 1-stdg. Kochen von 2-Äthoxy-phenylpropiolsäure (S. 324) mit 20—30 Tln. verd. Salzsäure (FITTIG, CLAUS, *A.* **269**, 10, 11). — Nadeln (aus Wasser). F: 108—109°. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 2-Äthoxy-acetophenon. Wird von Natriumamalgam zu β-[2-Äthoxy-phenyl]-propionsäure reduziert.

5-Brom-cumarsäure-O-essigsäure $C_{11}H_9O_5Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Brom-salicylaldehyd-O-essigsäure (Bd. VIII, S. 55) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (STOERMER, *A.* **312**, 323, 324). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 255—256°.

Äthyläther-β-brom-cumarsäure $C_{11}H_{11}O_3Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man fügt 9,8 g 2-Äthoxy-phenylpropiolsäure zu 85 g rauchender, durch Eiswasser gekühlter Bromwasserstoffsäure und läßt das Gemisch über Nacht stehen (MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 566). — Krystalle (aus Eisessig oder CCl_4). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol als Hauptprodukt Äthyläthercumarinsäure (S. 292) neben etwas Äthyläthercumarsäure (S. 290).

Methyläther-α oder β-brom-cumarsäure $C_{10}H_9O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_2HBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 243) mit 50%iger Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **39**, 422). — Prismen (aus CS_2). F: 169,5—171°. Destilliert unzersetzt. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, wenig in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. 100 Volumteile CS_2 lösen bei 14° 0,32 Tle. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Kalilauge in HBr und 2-Methoxy-phenylpropiolsäure (S. 324).

Äthyläther-α oder β-brom-cumarsäure $C_{11}H_{11}O_3Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_2HBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α.β-Dibrom-β-[2-äthoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester (S. 243) mit kalter alkoh. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **39**, 428). — Prismen (aus CS_2). F: 164°. Destilliert

unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in CS_2, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol.

3-Nitro-cumarsäure $C_9H_7O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 3-Nitro-salicylaldehyd-methyläther (Bd. VIII, S. 56) und Verseifung der entstandenen Methyläther-3-nitro-cumarsäure durch Erhitzen mit Natronlauge (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1710). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 241—242° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Erleidet durch Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Bromwasserstoffsäure keine Zersetzung (Unterschied von 3-Nitro-cumarinsäure).

3-Nitro-cumarinsäure $C_9H_7O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 8-Nitro-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2464) mit verd. Ätzalkali- oder Alkalicarbonatlösung (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1706). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 150° unter Wasserverlust. — Geht bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder Alkohol in 8-Nitro-cumarin über. — $Na_2C_9H_5O_5N$. *B.* Beim Erwärmen von 8-Nitro-cumarin mit Natriumäthylatlösung (v. M., K.). Rote Prismen. Sehr hygroskopisch. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. — $Ag_2C_9H_5O_5N$. Purpurroter krystallinischer Niederschlag. — $BaC_9H_5O_5N + 3^1/_2H_2O$. Rote Nadeln (aus heißem Wasser).

CH—CH, CO, O, NO_2

Methyläther-3-nitro-cumarsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-salicylaldehyd-methyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1709). Bei der Oxydation des Methyläthers des 3-Nitro-o-cumaraldehyds (Bd. VIII, S. 129) in Alkohol mit Silberoxyd (v. M., K., *B.* **22**, 1716). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 193°. — Wird durch 4-stdg. Kochen mit verd. Sodalösung nicht verändert. Bei längerem Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge erfolgt Verseifung zu 3-Nitro-cumarsäure.

Methyläther-3-nitro-cumarinsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen des Methyläther-3-nitro-cumarinsäure-methylesters (s. u.) mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Soda in wäßr. Alkohol (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1708). — Täfelchen. F: 135—136°. — Wird durch Kochen mit verd. Sodalösung zu 3-Nitro-cumarinsäure verseift.

Methyläther-3-nitro-cumarsäure-methylester $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Methyläther-3-nitro-cumarsäure (s. o.) und Methyljodid in Äther (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1709). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150—160° 3-Nitro-2-amino-zimtsäure-amid (Syst. No. 1906). Beim Kochen mit verd. Sodalösung entsteht Methyläther-3-nitro-cumarsäure.

Methyläther-3-nitro-cumarinsäure-methylester $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *Darst.* Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-cumarinsäure (s. o.) und äther Methyljodidlösung (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1708). — Prismen (aus Alkohol). F: 69° (v. M., K.). — Wird in Lösung durch Einw. ultravioletter Strahlen in Gegenwart von etwas Jod in Methyläther-3-nitro-cumarsäure-methylester (s. o.) umgelagert (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 331). Wird beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge zu 3-Nitro-cumarinsäure verseift (v. M., K.). Gibt beim Erwärmen mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Soda und Alkohol 3-Nitro-cumarinsäure und Methyläther-3-nitro-cumarinsäure (s. o.), mit 2 Mol.-Gew. Soda wird fast ausschließlich 3-Nitro-cumarinsäure erhalten (v. M., K.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° entsteht das Amid der 3-Nitro-2-amino-zimtsäure (Syst. No. 1906) (v. M., K.).

Methyläther-5-nitro-cumarsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 5 Tln. 5-Nitro-salicylaldehyd-methyläther (Bd. VIII, S. 57) mit 15 Tln. Essigsäureanhydrid und 5 Tln. Natriumacetat (SCHNELL, *B.* **17**, 1383). — Nadeln (aus Wasser). F: 238°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $AgC_{10}H_8O_5N$. Weißer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich. — $Ca(C_{10}H_8O_5N)_2$. — $Ba(C_{10}H_8O_5N)_2$. Niederschlag. Löslich in heißem Wasser.

Methyläther-eso-dinitro-cumarsäure $C_{10}H_8O_7N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Methyläthercumarsäure oder Methyläthercumarinsäure in Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung; entsteht reiner und in größerer Menge aus der ersteren Säure (PERKIN, *Soc.* **39**, 416). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°. Zersetzt sich wenig unterhalb des Schmelzpunktes. Fast unlöslich in $CHCl_3$, wenig löslich in kaltem Alkohol und kochendem Benzol.

2. ***β-[3-Oxy-phenyl]-acrylsäure, 3-Oxy-zimtsäure, m-Cumarsäure*** $C_9H_8O_3$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „m-Cumarsäure" abgeleiteten Namen. — *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 1 Tl. 3-Oxy-benzaldehyd mit 2 Tln. wasserfreiem Natriumacetat und 4 Tln. Essigsäureanhydrid und Verseifung der entstandenen Acetyl-m-cumarsäure mit heißer Alkalilauge (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2049; RIECHE, *B.* **22**, 2356).

β α CH:CH·CO_2H, 1, 2, 3, 4, 5, 6, OH

Durch Kochen des Diazoniumnitrats aus 3-Amino-zimtsäure (Syst. No. 2201) mit Wasser (GABRIEL, *B.* **15**, 2297). Man reduziert 3-Nitro-zimtsäure mit Bariumhydroxyd und Eisenvitriol, behandelt die erhaltene 3-Amino-zimtsäure in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und erhitzt bis zum Aufhören der Gasentwicklung im Wasserbade; die beim Erkalten ausgeschiedene m-Cumarsäure krystallisiert man aus heißem Wasser um (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4127). — Prismen (aus Wasser). F: 191° (TIE., LUD.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol (TIE., LUD.). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 753. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser β-[3-Oxy-phenyl]-propionsäure (TIE., LUD.). Gibt beim Nitrieren in Eisessiglösung mit Salpetersäure (D: 1,4) 2-Nitro-m-cumarsäure, 4-Nitro-m-cumarsäure und 5-Nitro-m-cumarsäure (LUFF, *B.* **22**, 296). Bei mehrstündigem Digerieren der methylalkoholischen Lösung von 2 Tln. m-Cumarsäure mit 5 Tln. Methyljodid und 1 Tl. KOH im geschlossenen Gefäß bei 100° entsteht Methyläther-m-cumarsäure-methylester (TIE., LUD.). Digeriert man indessen 1 Mol.-Gew. m-Cumarsäure mit 2 Mol.-Gew. KOH und überschüssigem Methyljodid kürzere Zeit oder bei Temperaturen unterhalb 100°, so erhält man statt des Methyläther-m-cumarsäure-methylesters den m-Cumarsäuremethylester (RIECHE). In alkoholisch essigsaurer Lösung erfolgt mit Benzoldiazoniumchlorid Kuppelung zu 6-Benzolazo-m-cumarsäure (Syst. No. 2143) (B., ST.). Therapeutische Wirkung des Natriumsalzes: MORGAN, *C.* **1905** II, 162.

Methyläther-m-cumarsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2051). In besserer Ausbeute durch mehrstündiges Digerieren der methylalkoholischen Lösung von 2 Tln. m-Cumarsäure, 1 Tl. KOH und 5 Tln. Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° und Erhitzen des entstandenen Methyläther-m-cumarsäure-methylesters mit verd. Kalilauge (T., L.). — Nadeln (aus Wasser). F: 115°. Unschwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

Äthyläther-m-cumarsäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 4—5-stdg. Kochen von gleichen Teilen 3-Äthoxy-benzaldehyd, wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (G. WERNER, *B.* **28**, 2001). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 122°.

Acetyl-m-cumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 1 Tl. 3-Oxy-benzaldehyd mit 2 Tln. wasserfreiem Natriumacetat und 4 Tln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2048; RIECHE, *B.* **22**, 2356). — Nadeln (aus Wasser). F: 151°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (T., L.).

m-Cumarsäure-O-essigsäure $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5-stdg. gelindes Sieden von 3-Formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 60) mit der gleichen Menge entwässertem Natriumacetat und der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid (ELKAN, *B.* **19**, 3047). — Nadeln (aus Wasser). F: 219°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in Benzol und Ligroin, schwerer löslich in Chloroform. — $Ag_2C_{11}H_8O_5$.

m-Cumarsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Digerieren der methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Cumarsäure, 2 Mol.-Gew. KOH und überschüssigem Methyljodid während kürzerer Zeit bezw. bei niedrigerer Temperatur, als zur Bildung von Methyläther-m-cumarsäure-methylester erforderlich ist (RIECHE, *B.* **22**, 2357). — Blättchen (aus Wasser). F: 85°.

Methyläther-m-cumarsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Veresterung von Methyläther-m-cumarsäure (RIECHE, *B.* **22**, 2357). Besser bei mehrstündigem Digerieren der methylalkoholischen Lösung von 2 Tln. m-Cumarsäure, 1 Tl. KOH und 5 Tln. Methyljodid im geschlossenen Gefäß bei 100° (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2051; R.). — Dickflüssiges Öl. Wird durch heiße Kalilauge zu Methyläther-m-cumarsäure verseift (T., L.; R.).

m-Cumarsäure-nitril $C_9H_7ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-benzaldehyd mit Cyanessigsäure in Eisessig und Erhitzen der entstandenen 3-Oxy-α-cyan-zimtsäure (Syst. No. 1145) im Vakuum (FIQUET, *Bl.* [3] **25**, 594). — F: 148°.

2-Nitro-m-cumarsäure $C_9H_7O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Nitro-m-cumarsäure und bei einem Versuch auch neben 6-Nitro-m-cumarsäure durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. KNO_3 in die Lösung von 30 g 3-Amino-zimtsäure in 150 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung, Eingießen des Produktes in Wasser, Versetzen mit überschüssigem Natriumnitrit und Verkochen der erhaltenen Diazoniumsalzlösung; aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich zuerst 6-Nitro-m-cumarsäure aus; das Filtrat kocht man mit Zinkcarbonat und filtriert heiß, worauf sich nach dem Erkalten das Zinksalz der 2-Nitro-m-cumar-

säure ausscheidet, während das Salz der 5-Nitro-cumarsäure in Lösung bleibt und durch Eindampfen des Filtrats gewonnen werden kann (LUFF, *B.* **22**, 292). Entsteht auch, neben 4- und 5-Nitro-m-cumarsäure, beim Nitrieren von m-Cumarsäure in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) (LUFF, *B.* **22**, 296). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 218°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$ und Petroläther. — Wird von $KMnO_4$, in alkal. Lösung, zu 2-Nitro-3-oxy-benzoesäure oxydiert. Schmeckt süß. — Zinksalz. Nadeln. Löst sich sehr leicht in Alkohol.

4-Nitro-m-cumarsäure $C_9H_7O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2- und 5-Nitro-m-cumarsäure bei allmählichem Versetzen einer abgekühlten Lösung von m-Cumarsäure in Eisessig mit etwas überschüssiger Salpetersäure (D: 1,4); aus der Lösung krystallisiert zunächst 4-Nitro-m-cumarsäure aus; das mit Wasser verd. Filtrat schüttelt man mit Äther aus und führt die in den Äther übergegangenen 2-Nitro-m-cumarsäure und 5-Nitro-m-cumarsäure in ihre Zinksalze über, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit trennen lassen (LUFF, *B.* **22**, 296). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 248°. Äußerst schwer löslich in kaltem und heißem Wasser, in kaltem Alkohol und Äther. — Liefert mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure.

Methyläthersäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen des entsprechenden Methylesters (s. u.) mit 0,5%iger Kalilauge (ULRICH, D. R. P. 32914; *Frdl.* **1**, 588). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 218° (U., D. R. P. 32914). Wahrscheinlich nicht rein erhalten; lieferte bei der Oxydation mit Permanganat einen wahrscheinlich unreinen 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (vgl. Bd. VIII, S. 63) (vgl. U., D. R. P. 32914; *B.* **18**, 2572; RIECHE, *B.* **22**, 2359). Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat + Ammoniak 4-Amino-3-methoxy-zimtsäure (Syst. No. 1911) (U., D. R. P. 32914).

Methylester der Methyläthersäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Methyläther-eso-dinitro-m-cumarsäure-methylester (RIECHE, *B.* **22**, 2358) beim Behandeln von Methyläther-m-cumarsäure-methylester mit Salpetersäure (D: 1,50) bei 0° (ULRICH, *B.* **18**, 2572; D. R. P. 32914; *Frdl.* **1**, 587). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (U.); 143° (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und besonders in $CHCl_3$ (R.).

5-Nitro-m-cumarsäure $C_9H_7O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* s. bei 2-Nitro-m-cumarsäure (S. 295) und 4-Nitro-m-cumarsäure (s. o.). — Krystalle. Schmeckt nicht süß (LUFF, *B.* **22**, 293). Zersetzt sich vor dem Schmelzen; ziemlich löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Eisessig (L.). — Wird von Chromsäuregemisch zu 5-Nitro-3-oxy-benzoesäure oxydiert (L.). — Zinksalz. Nädelchen. In Alkohol unlöslich (L.).

6-Nitro-m-cumarsäure $C_9H_7O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Wird erhalten, wenn man 3-Amino-zimtsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° in das Acetylderivat überführt, die eisessigsaure Lösung des letzteren mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,4) versetzt, nach längerem Stehen mit Wasser verdünnt, diazotiert und verkocht (LUFF, *B.* **22**, 295). Vgl. ferner den Artikel 2-Nitro-m-cumarsäure. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Äußerst schwer löslich in heißem Wasser, in Äther und Essigsäure, sehr leicht in Alkohol. — Wird von Chromsäuregemisch zu 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure oxydiert.

Methyläthersäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei 72-stdg. Kochen einer Lösung von 10 g 5-Chlor-2-nitro-zimtsäure in 100 g absol. Methylalkohol mit der allmählich zugesetzten methylalkoholischen Lösung von 3,4 g Kalium (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 171). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224,5—225,5°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — $Cu(C_{10}H_8O_5N)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Nadeln oder dunkelblaue Wärzchen (aus NH_3). — $AgC_{10}H_8O_5N + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). — $Ca(C_{10}H_8O_5N)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

Äthylester der Methyläthersäure $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die siedende absol.-alkoh. Lösung der Methyläthersäure (EICH., EIN., *A.* **262**, 173). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 72,5°. Sehr schwer löslich in Äther und Ligroin.

Methyläther-eso-dinitro-m-cumarsäure $C_{10}H_8O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht neben dem Methyläther-4-nitro-m-cumarsäure-methylester beim Eintragen von Methyläther-m-cumarsäure-methylester in stark gekühlte Salpetersäure (D: 1,5); die Säure erhält man durch Verseifung des Methylesters (RIECHE, *B.* **22**, 2358). — Krystalle. Zersetzt sich bei 215°.

Methylester $C_{11}H_{10}O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in $CHCl_3$, Essigsäure und Benzol (RIECHE, *B.* **22**, 2358).

3. ***β-[4-Oxy-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-zimtsäure, p-Cumarsäure*** $C_9H_8O_3$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten vom Namen „p-Cumarsäure" abgeleiteten Namen. — *V.* p-Cumarsäure findet sich frei in der Rinde von Prunus serotina (POWER, MOORE, *Soc.* **95**, 254). Frei und an Harzalkohol gebunden im Überwallungsharz der Fichte (BAMBERGER, *M.* **12**, 459; BA., LANDSIEDL, *M.* **18**, 493). An Harzalkohol gebunden im Harz der (aus Aloe ferox gewonnenen) Cap-Aloe (EIGEL, *B.* **20**, 2529; TSCHIRCH, PEDERSEN, *Ar.* **236**, 203; TSCH., KLAVENESS, *Ar.* **239**, 248; vgl. TSCH., Die Harze und die Harzbehälter, 2. Aufl., Bd. I [Leipzig 1906], S. 277, 282); auch Harz anderer Aloesorten: Socotra-Aloe (HLASIWETZ, *A.* **136**, 31), Natal-Aloe (TSCH., KL., *Ar.* **239**, 239) und Zanzibar-Aloe (TSCH., HOFFBAUER, *Ar.* **243**, 416) enthält Harzester der p-Cumarsäure. Das Harz der Barbados-Aloe liefert keine p-Cumarsäure (TSCH., PE., *Ar.* **236**, 203). Frei und an Harzalkohol gebunden im Harze von Xanthorrhoea hastilis (gelben Xanthorrhoeaharz) (BA., *M.* **14**, 337; TSCH., HILDEBRAND, *Ar.* **234**, 699, 701; *C.* **1897** I, 421) und von Xanthorrhoea australis (BA., *M.* **14**, 341; TSCH., H., *Ar.* **234**, 704, 705; *C.* **1897** I, 422).

$\overset{\beta}{CH}:\overset{\alpha}{CH}\cdot CO_2H$ — C_6H_4 (Stellungen 1–6) — OH (in 4)

B. p-Cumarsäure entsteht durch Erhitzen des 4-Oxy-benzaldehyds (EIGEL, *B.* **20**, 2529) oder dessen Natriumsalzes (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 65) mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und Verseifung der so erhaltenen Acetyl-p-cumarsäure mit heißer Kalilauge. Beim Aufkochen von diazotierter 4-Amino-zimtsäure mit Wasser (GABRIEL, *B.* **15**, 2301; v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1715). Beim Kochen von Naringenin $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$ (Bd. VIII, S. 503) mit konz. Kalilauge (WILL, *B.* **18**, 1324; **20**, 299, 301).

Darst. Man kocht 30 Minuten lang 500 g Cap-Aloe mit 100 g NaOH in 1 Liter Wasser, säuert die nach dem Erkalten filtrierte Flüssigkeit mit verd. Schwefelsäure an, schüttelt mit Äther aus und dunstet die äther. Lösung ein; die zurückbleibende p-Cumarsäure reinigt man durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 502; zur Darst. aus Cap-Aloe vgl. auch EIGEL, *B.* **20**, 2528; v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1715). — Man behandelt gelbes Xanthorrhoeaharz mit 95 %igem Alkohol, entfernt aus der filtrierten Lösung den Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf und gießt die heiße wäßr. Lösung vom Harz ab; das zurückbleibende Harz kocht man wiederholt mit Wasser aus, löst es dann in 3 %iger Kalilauge, zersetzt die heiße Flüssigkeit mit verd. Schwefelsäure, filtriert vom ausgeschiedenen Harz ab und schüttelt die Lösung mit Äther aus; die aus den wäßr. und äther. Lösungen erhaltenen Krystalle kocht man wiederholt mit Chloroform aus, löst den Rückstand in verd. heißem Alkohol und krystallisiert die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus heißem Wasser um (BA., *M.* **14**, 335). — 50 g 4-Oxy-benzaldehyd, 80 g wasserfreies Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid werden auf dem Sandbade 4—5 Stdn. in gelindem Sieden erhalten; die durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Acetyl-p-cumarsäure verseift man durch nicht zu langes Kochen mit verd. Natronlauge, tröpfelt die erkaltete alkal. Flüssigkeit in überschüssige, etwas verd. Salzsäure ein, kocht die ausgeschiedene Säure in stark verd. Sodalösung mit Tierkohle und fällt sie durch Salzsäure wieder aus (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 224).

p-Cumarsäure krystallisiert aus konz. heißer wäßr. Lösung in wasserfreien, körnigen Krystallen, aus verd. wäßr. Lösung bei langsamem Abkühlen mit $1 H_2O$ in dünnen Nadeln (WILL, *B.* **20**, 299; EIGEL, *B.* **20**, 2529). F: 206° (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 66), 207° (Zers.) (WILL, *B.* **18**, 1324), 210—213° (CO_2-Entwicklung) (POWER, MOORE, *Soc.* **95**, 254). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in heißem Alkohol oder Äther (HLASIWETZ, *A.* **136**, 33), wenig löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin (WILL, *B.* **18**, 1324). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,16\times10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 277). — p-Cumarsäure reduziert selbst beim Erwärmen weder Silbernitratlösung noch FEHLINGsche Lösung (HL., *A.* **136**, 33). Wird beim Kochen in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam in Hydro-p-cumarsäure (S. 244) übergeführt (HL., *A.* **142**, 358). Liefert bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig $\alpha.\beta$-Dibrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 225). Gibt beim Behandeln mit $SOCl_2$ p-Cumarsäure-chlorid (S. 299) (H. MEYER, *M.* **22**, 433). Wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt (HL., *A.* **136**, 35). Zersetzt sich rasch beim Kochen mit 10 %iger Schwefelsäure unter CO_2-Entwicklung (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1715). Liefert beim Schmelzen mit Kali (HL., *A.* **136**, 35) oder mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1259) 4-Oxy-benzoesäure. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgoldbraune Färbung (HL., *A.* **136**, 33). — Beim Erhitzen von p-Cumarsäure mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in Methylalkohol am Rückflußkühler (WILL, *B.* **20**, 300) oder im geschlossenen Rohr auf 140° (EIGEL, *B.* **20**, 2531) wird Methyläther-p-cumarsäure-methylester (S. 299) gebildet. Beim Erwärmen von p-Cumarsäure mit Gallussäure und konz. Schwefelsäure auf 60° erhält man das Trioxyanthracumarin nebenstehender Formel (Syst. No. 2568) (SLAMA, *C.*

(Formel: HO · C_6H_3 < CO, C(=CH · CO · O) > C_6H (OH)(OH))

1899 II, 967). Verhalten zu Benzoldiazoniumverbindungen: BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4119, 4129. Therapeutische Wirkung des Natriumsalzes: MORGAN, *C.* **1905** II, 162.

Salze: HLASIWETZ, *A.* **136**, 33. $NH_4C_9H_7O_3 + H_2O$. Tafeln. — $Cu(C_9H_7O_3)_2 + 6H_2O$. Grünlichblaue Nadeln. — $AgC_9H_7O_3$. Voluminöser Niederschlag. — $Cd(C_9H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Methyläther-p-cumarsäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im offenen Gefäß (ROTARSKI, *B.* **41**, 1996) oder im geschlossenen Rohr auf 170° (PERKIN, *Soc.* **31**, 408; *J.* **1877**, 792), auf 175—180° (EIGEL, *B.* **20**, 2530). Der Äthylester entsteht durch Behandeln von Anisaldehyd mit Essigsäureäthylester und Natrium (VORLÄNDER, *A.* **294**, 295; REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 511) oder mit Bromessigsäureäthylester und Zink und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit feuchtem Äther (BUNGE, Ж. **41**, 461; *C.* **1909** II, 819); der Ester liefert bei der Verseifung Methyläther-p-cumarsäure (REYCHLER; BUNGE). Diese wird auch erhalten durch Einw. von Malonsäure auf Anisaldehyd in Gegenwart von 8%igem alkoh. Ammoniak und Erhitzen des Produktes im siedenden Wasserbade (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2606). Beim Erhitzen von Anisalanilin mit Malonsäure oder saurem malonsaurem Anilin in Alkohol im siedenden Wasserbade (KN., *B.* **31**, 2606). Durch Oxydation des 4-Methoxy-zimtaldehyds mit Ag_2O in alkal. Lösung (DAUFRESNE, *C. r.* **145**, 875; *Bl.* [4] **3**, 335; *A. ch.* [8] **13**, 412). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Cumarsäure mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. KOH in Methylalkohol am Rückflußkühler (WILL, *B.* **20**, 300) oder im geschlossenen Rohr auf 140° (EIGEL, *B.* **20**, 2531) und Verseifung des entstandenen Methyläther-p-cumarsäuremethylesters mit Alkali (WILL; EIGEL). Beim Erwärmen von Anisalaceton mit einer Lösung von NaClO im Wasserbade (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 364). Neben anderen Produkten, beim Behandeln einer Lösung von Tyrosin in methylalkoholischem Kali mit Kali und Methyljodid (KÖRNER, MENOZZI, *G.* **11**, 550).

Farblose Nadeln (aus Alkohol). Zeigt liquokrystallines Verhalten (VAN ROMBURGH; vgl. DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 165; VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **57**, 359). Schmilzt bei 170,6° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 185,5° klar wird (DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 132). F: 170°, Klärungspunkt: 185° (ROTARSKI, *B.* **41**, 1996); F: 173,8°, Klärungspunkt: 188,0—188,3° (PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 718). Dichte der anisotropen und der isotropen Phase: EICHWALD, *C.* **1906** I, 27. Mäßig löslich in heißem Wasser und Alkohol, löslich in heißem Eisessig (PERKIN, *Soc.* **31**, 409; *J.* **1877**, 792), sehr wenig in kaltem Wasser und in Chloroform (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 364). Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte von Gemischen der Methyläther-p-cumarsäure mit Hydrochinon: DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 145, mit p-Azoxyanisol: DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 131, mit p-Azoxyphenetol: PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 717. Optisches Verhalten in Mischung mit Anisaldazin: LEHMANN, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 160. Molekulare Schmelzpunktsdepression: 1205 (DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 149). — Methyläther-p-cumarsäure zersetzt sich beim Sieden unter Entwicklung von CO_2 und Bildung von p-Vinyl-anisol (Bd. VI, S. 561) (PE., *Soc.* **31**, 409; **33**, 215). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung Anisaldehyd und Anissäure (WILL, *B.* **20**, 300). Wird beim Behandeln mit Natriumamalgam in Wasser zu β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 245) reduziert (PE., *Soc.* **31**, 411; *J.* **1877**, 792). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroformlösung α.β-Dibrom-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure; wendet man überschüssiges Brom an, so wird α.β-Dibrom-β-[2 oder 3-brom-4-methoxy-phenyl]-propionsäure gebildet (EIGEL, *B.* **20**, 2536, 2538). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,94) und Behandlung des Produktes mit Sodalösung entsteht p-Vinyl-anisol (PE., *Soc.* **33**, 214). Beim Nitrieren werden 3-Nitro-4-methoxyzimtsäure (S. 299), 3-Nitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol (Bd. VI, S. 562) und 3.1²-Dinitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol (Bd. VI, S. 563) gebildet (EIN., GR., *A.* **243**, 367). Methyläther-p-cumarsäure wird durch 6-stdg. Erhitzen mit Wasser oder 20%iger Natronlauge auf 175° bis 180° nicht verändert (RO., *B.* **41**, 1997). Beim Lösen in warmer konz. Schwefelsäure tritt eine hellgelbe, dann purpurrote Färbung ein (RO.).

$NaC_{10}H_9O_3$. Krystallinisch (PE., *Soc.* **31**, 409; *J.* **1877**, 792). — $AgC_{10}H_9O_3$. Niederschlag (PE., *Soc.* **31**, 410; *J.* **1877**, 792).

Acetyl-p-cumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* und *Darst.* s. im Artikel p-Cumarsäure. — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt zwischen 200° und 205° zu einer trüben Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen klar wird; beim Erkalten der klaren Schmelze verwandelt sich ein Teil in eine anisotrope, doppeltbrechende Flüssigkeit, ein Teil erstarrt krystallinisch in der gewöhnlichen Weise (VORLÄNDER, *B.* **39**, 808). Sublimiert unzersetzt schon vor dem Schmelzen; fast unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 66).

p-Cumarsäure-O-essigsäure $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Formyl-phenoxyessigsäure (Bd. VIII, S. 74) mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ELKAN, *B.* **19**, 3046). — Warzen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$.

p-Cumarsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Cumarsäure mit Methylalkohol und HCl (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 224). Durch Behandlung von p-Cumarsäure-chlorid mit Methylalkohol (H. MEYER, *M.* **22**, 433). — Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). F: 126° (H. M.), 137° (Z., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Benzol (Z., L.).

Methyläther-p-cumarsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Cumarsäure mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in Methylalkohol am Rückflußkühler (WILL, *B.* **20**, 300) oder im geschlossenen Rohr auf 140° (EIGEL, *B.* **20**, 2531). Aus Methyläther-p-cumarsäure-chlorid und Methylalkohol (PERKIN, *Soc.* **39**, 439). — Unregelmäßige Tafeln (aus Alkohol). F: 89° (P.), 90° (W.). Kp: 303° (P.). Leicht löslich in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem (P.).

Methyläther-p-cumarsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *V.* Im äther. Kämpferiaöl (VAN ROMBURGH; vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1900** II, 970). Im Rhizom von Hedychium spicatum (THRESH, *Pharmaceut. Journ. and Transact.* [3] **15**, 361; *B.* **17** Ref., 583). — *B.* Aus Anisaldehyd mit Essigsäureäthylester und Natrium (VORLÄNDER, *A.* **294**, 295; REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 511). Aus Anisaldehyd durch Behandlung mit Bromessigsäureäthylester und Zink und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit feuchtem Äther (BUNGE, Ж. **41**, 461; *C.* **1909** II, 819). — Plättchen (aus Alkohol). F: 48—49° (V.), 49—50° (B.). Kp_{120}: 245° (V.); Kp: 315° (RE.). D_4^{78}: 1,0508; n_α^{78}: 1,54726; n_β^{78}: 1,58240; n_γ^{78}: 1,61002 (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1209). — Liefert beim Kochen mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylatlösung 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\\CH_2\text{———}CO\end{matrix}>CH_2$ (Syst. No. 1438) (V.).

p-Cumarsäure-chlorid $C_9H_7O_2Cl = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von $SOCl_2$ auf p-Cumarsäure (H. MEYER, *M.* **22**, 433). — Krystallinisch. Geht beim Stehen im Exsiccator in eine hochschmelzende Verbindung über.

Methyläther-p-cumarsäure-chlorid $C_{10}H_9O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COCl$. *B.* Aus Methyläther-p-cumarsäure mit PCl_5 (PERKIN, *Soc.* **31**, 410). — Krystalle. F: 50°.

Methyläther-p-cumarsäure-amid $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Methyläther-p-cumarsäure-chlorid und alkoh. Ammoniak (PERKIN, *Soc.* **31**, 410). — Schuppige Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Wasser.

p-Cumarsäure-nitril $C_9H_7ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 4-Oxy-benzaldehyd mit Cyanessigsäure in Eisessig und Erhitzen der entstandenen 4-Oxy-α-cyan-zimtsäure (Syst. No. 1145) im Vakuum (FIQUET, *Bl.* [3] **25**, 593). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destillieren.

3.5-Dijod-p-cumarsäure $C_9H_6O_3I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch 10—12-stdg. Erhitzen von 4 Tln. 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 83) mit 8 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. entwässertem Natriumacetat auf 135° und Erwärmen des Reaktionsproduktes in schwach sodaalkalischer Lösung (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und Essigester. — $AgC_9H_5O_3I_2$. Körniger Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_8O_3I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Suspension der 3.5-Dijod-p-cumarsäure (P., M., *B.* **29**, 2307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol.

3-Nitro-p-cumarsäure $C_9H_7O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der entsprechenden Methyläthersäure (s. u.) mit Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt wurde, unter Druck auf 100° (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 374). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 198°. Die Salze sind rot gefärbt. — Liefert in äther. Lösung mit Brom α.β-Dibrom-β-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-propionsäure (S. 247). Verbindet sich nicht mit HBr. — $K_2C_9H_5O_5N$. Krystallinisch.

Methyläthersäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-Nitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol und 3.1²-Dinitro-4-methoxy-1-vinyl-benzol bei der Einw. von Salpetersäure auf Methyläther-p-cumarsäure (S. 298); man trägt Methyläther-p-cumarsäure bei 0° allmählich in konz. Salpetersäure ein, fällt die Lösung mit Wasser und behandelt den getrockneten Rückstand mit Chloroform; man nimmt das hierbei Ungelöste in verd. Sodalösung auf und fällt die filtrierte Lösung durch verd. Schwefelsäure (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 367). Durch 8-stdg. Erhitzen von 10 g 3-Nitro-anisaldehyd (Bd. VIII, S. 83) mit 14 g Essigsäureanhydrid und 6 g wasserfreiem Natriumacetat auf 140—150° (E., GR., *A.* **243**, 370). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), farblose Krystalle (aus heißem Wasser). F: 140°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung in Gegenwart von Benzol entsteht 3-Nitro-anisaldehyd. Verbindet sich nicht mit HBr.

Methylester der Methyläthersäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Methyläther-3-nitro-p-cumarsäure (E., G., *A.* **243**, 372). — Schuppen (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Äther.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der 3-Nitro-p-cumarsäure oder beim Erwärmen von 3-Nitro-p-cumarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Äther im geschlossenen Rohr auf 80—90° (E., G., *A.* **243**, 375). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108,5°.

Äthylester der Methyläthersäure $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Methyläther-3-nitro-p-cumarsäure oder beim Erhitzen von Methyläther-3-nitro-p-cumarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von HBr in Äther im geschlossenen Rohr auf 80—90° (E., G., *A.* **243**, 373). — Prismen (aus Alkohol). F: 100°.

Methyläther-α oder β-brom-3-nitro-p-cumarsäure $C_{10}H_8O_5NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_2HBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von α.β-Dibrom-β-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-propionsäure in Kalilauge und Fällen der filtrierten Lösung mit Schwefelsäure (E., G., *A.* **243**, 377). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 205°.

4. ***β-Oxy-β-phenyl-acrylsäure, β-Oxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Benzoylessigsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Syst. No. 1290.

β-Methoxy-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Dimethylacetals der Benzoylessigsäure $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1290) auf ca. 100°, neben Acetophenon-dimethylacetal (Bd. VII, S. 278) $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_3$ und α-Methoxy-styrol $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):CH_2$ (Bd. VI, S. 563) (MOUREU, *Bl.* [3] **31**, 499). Der Methylester (S. 301) entsteht in geringer Menge durch Erhitzen von Phenylpropiolsäuremethylester mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung zum Sieden, neben dem Dimethylacetal des Benzoylessigsäuremethylesters (M., *C. r.* **137**, 261; *Bl.* [3] **31**, 505) oder aus diesem Dimethylacetal beim Erhitzen auf 175° (M., *C. r.* **138**, 207; *Bl.* [3] **31**, 515); man verseift den Methylester mit wäßr. oder alkoh. Alkalilauge (M., *C. r.* **137**, 261; **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 505, 521). — Krystalle (aus Methylalkohol). Zersetzt sich von 160° an langsam, bei 190° rasch in CO_2 und α-Methoxy-styrol (M., *C. r.* **137**, 261; **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 499, 525). Kaum löslich in Wasser und Benzol, schwer in Äther, Alkohol und Methylalkohol (M., *Bl.* [3] **31**, 499). Sehr beständig gegen alkoh. Eisenchloridlösung (M., *C. r.* **138**, 287). — Wird durch verd. Schwefelsäure unter Bildung von Acetophenon verseift (M., *C. r.* **138**, 287).

β-Äthoxy-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (S. 301) entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 1 Mol.-Gew. α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 519) in alkoh. Lösung; man verseift den Äthylester mit 4%iger wäßr. Kalilauge (LEIGHTON, *Am.* **20**, 136, 137). Durch Einw. von Orthoameisensäuretriäthylester und Acetylchlorid (CLAISEN, *B.* **26**, 2732; **29**, 1005, 1006; Höchster Farbw., D. R. P. 80739; *Frdl.* **4**, 1314) oder von Orthoameisensäuretriäthylester in Alkohol bei Gegenwart von etwas HCl, H_2SO_4, $ZnCl_2$ oder $FeCl_3$ (H. F.) auf Benzoylessigsäureäthylester und Verseifen des gebildeten Äthylesters. Der Äthylester bildet sich ferner beim Erhitzen des Diäthylacetals des Benzoylessigsäureäthylesters $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ auf ca. 175°; man verseift den Äthylester mit alkoh. Kalilauge (MOUREU, *C. r.* **138**, 208, 287; *Bl.* [3] **31**, 516, 521). — Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 162° (Zers.) (CL., *B.* **29**, 1006), 164—165° (Zers.) (L.). Unlöslich in Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol (L.). Sehr beständig gegen alkoh. Eisenchloridlösung (M., *C. r.* **138**, 287). — Liefert beim Erhitzen unter CO_2-Entwicklung α-Äthoxy-styrol $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH_2$ (Bd. VI, S. 563) (M., *C. r.* **138**, 287; *Bl.* [3] **31**, 525). Durch Behandlung mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Benzoylessigsäure (L.). Bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure in der Wärme wird Acetophenon gebildet (M., *C. r.* **138**, 287). — $AgC_{11}H_{11}O_3$ (bei 100°). Nadeln (L.). — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln (L.).

β-Phenoxy-zimtsäure $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von Natriumphenolat (1 At.-Gew. Natrium in überschüssigem Phenol) auf (1 Mol.-Gew.) Phenylpropiolsäureäthylester; man verseift den Ester mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 985, 986). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143° (Zers.); schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Äther (R., B.). — Beim Erhitzen tritt Zerfall in CO_2 und α-Phenoxy-styrol (Bd. VI, S. 563) ein (R., B.). Konz. Schwefelsäure spaltet Benzoylessigsäure ab (R., STAPLETON, *Soc.* **77**, 1183). — $AgC_{15}H_{11}O_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser (R., B.).

β-o-Kresoxy-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Phenoxy-zimtsäure (s. o.) (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 987). — Platten (aus Alkohol)

F: 133—134° (Zers.). — Beim Erhitzen entsteht α-o-Kresoxy-styrol (Bd. VI, S. 563). — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Weißer Niederschlag.

β-m-Kresoxy-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Phenoxy-zimtsäure (S. 300) (R., B., *Soc.* **77**, 1120). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 126° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Chloroform. — Beim Erhitzen entsteht α-m-Kresoxy-styrol (Bd. VI, S. 563). — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Weißer Niederschlag. Wird am Licht nicht zersetzt.

β-p-Kresoxy-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Phenoxy-zimtsäure (S. 300) (R., B., *Soc.* **77**, 988, 989). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136—137° (Zers.). — Beim Erhitzen entsteht α-p-Kresoxy-styrol (Bd. VI, S. 563). — $AgC_{16}H_{13}O_3$ (bei 100°).

β-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C[O\cdot C_6H_3(CH_3)_2]{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Phenoxy-zimtsäure (S. 300) (Ruhemann, Wragg, *Soc.* **79**, 1187). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 121—122° (Zers.). — Verliert beim Erhitzen CO_2 unter Bildung von α-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-styrol (Bd. VI, S. 563). Wird durch konz. Schwefelsäure völlig zersetzt. — $AgC_{17}H_{15}O_3$. Weiße Fällung. Wird am Licht nicht verändert.

β-Thymoxy-zimtsäure $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot C[O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]{:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Phenoxy-zimtsäure (S. 300) (R., *Soc.* **79**, 918). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 138° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Verliert beim Erhitzen CO_2 unter Bildung von α-Thymoxy-styrol (Bd. VI, S. 563). — $AgC_{19}H_{19}O_3$. Weißer Niederschlag. F: 100°. Unlöslich in Wasser.

β-[α-Naphthoxy]-zimtsäure $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_{10}H_7){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. α-Naphtholnatrium und 1 Mol.-Gew. Phenylpropiolsäureäthylester in Toluollösung auf dem Wasserbade und verseift den gebildeten Äthylester mit alkoh. Kalilauge (Ruhemann, Beddow, *Soc.* **77**, 989). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen CO_2 ab unter Bildung von α-[α-Naphthoxy]-styrol (Bd. VI, S. 607). — $AgC_{19}H_{13}O_3$.

β-[2-Methoxy-phenoxy]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Phenoxy-zimtsäure (S. 300) (Ruhemann, Stapleton, *Soc.* **77**, 1181). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 138° (Zers.). — Verliert beim Erhitzen CO_2 unter Bildung von α-[2-Methoxy-phenoxy]-styrol (Bd. VI, S. 772). — Silbersalz. Niederschlag.

β-[3-Methoxy-phenoxy]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. *B.* Analog der β-Phenoxy-zimtsäure (S. 300) (R., *Soc.* **83**, 1134). — Nadeln (aus verd. Alkohol), die bei 104° erweichen und bei 110° unter CO_2-Entwicklung schmelzen. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Verliert beim Erhitzen unter vermindertem Druck CO_2 und liefert α-[3-Methoxy-phenoxy]-styrol (Bd. VI, S. 815).

β-Methoxy-zimtsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von Phenylpropiolsäuremethylester (Bd. IX, S. 634) mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung zum Sieden, neben dem Dimethylacetal des Benzoylessigsäuremethylesters $C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Moureu, *C. r.* **137**, 261; *Bl.* [3] **31**, 505) oder beim Erhitzen dieses Dimethylacetals auf ca. 175° (M., *C. r.* **138**, 207; *Bl.* [3] **31**, 515). — Ist vielleicht ein Gemisch der beiden möglichen Stereoisomeren (M., *Bl.* [3] **31**, 515). — Farbloses Öl von aromatischem Geruch (M., *Bl.* [3] **31**, 515). Kp_{14}: 154—155° (korr.) (M., *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 515). D_0^0: 1,141; D_0^{15}: 1,1285; n_D^{15}: 1,5547 (M., *Bl.* [3] **31**, 515). Wird durch alkoh. Eisenchloridlösung nur schwach rot gefärbt infolge Bildung von Benzoylessigsäuremethylester, durch verd. Schwefelsäure unter Bildung von Acetophenon neben wenig Benzoylessigsäuremethylester zersetzt (M., *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 515).

β-Äthoxy-zimtsäure-methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5){:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Chlor-zimtsäure-methylester (Bd. IX, S. 595) und Natriumäthylat in absol. Alkohol (Mulliken, Dissertation [Leipzig 1890], S. 48). — Farbloses Öl. Kp_{77}: 209—211° (korr.).

β-Äthoxy-zimtsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5){:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung auf 1 Mol.-Gew. α.β-Dibrom-hydrozimtsäure-äthylester (Leighton, *Am.* **20**, 136). Durch Einw. von Orthoameisensäuretriäthylester und Acetylchlorid (Claisen, *B.* **26**, 2732; **29**, 1005, 1006; Höchster Farbw., D. R. P. 80739; *Frdl.* **4**, 1314) oder von Orthoameisensäuretriäthylester in Alkohol bei Gegenwart von HCl, H_2SO_4, $ZnCl_2$ oder $FeCl_3$ (H. F.) auf Benzoylessigsäureäthylester. Durch Erhitzen des Diacetals des Benzoylessigsäureäthylesters auf ca. 175° (Moureu, *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 516). — Öl. Kp_{37}: 180° (H. F.); Kp_{17}: 171—173° (Cl., *B.* **29**, 1006); Kp_{16}: 167—168° (korr.) (M.); Kp_9: 154—155° (Le.). D_0^0: 1,087; D_0^{15}: 1,074; n_D^{15}: 1,5336 (M.). Wird durch alkoh. Eisenchloridlösung rasch rot gefärbt (M.). — Bei Behandlung mit HCl in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Benzoylessigsäure (Le.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Bildung von Acetophenon (M.). Bildet

mit Hydroxylamin in Methylalkohol 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (M., LAZENNEC, *C. r.* **144**, 1282; *Bl.* [4] 1, 1093). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568), mit Phenylhydrazin 1.5-Diphenyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3568) (M., LA., *C. r.* **142**, 1535; *Bl.* [3] **35**, 854, 855).

β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumphenolat (1 At.-Gew. Natrium in überschüssigem Phenol) auf Phenylpropiolsäureäthylester (1 Mol.-Gew.) (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 986, 987). — Prismen (aus Petroläther). F: 73—74°. Kp_{10}: 204—205°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

β-o-Kresoxy-zimtsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (R., B., *Soc.* **77**, 987). — Öl. Kp_{10}: 212° bis 213°.

β-m-Kresoxy-zimtsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (s. o.) (R., B., *Soc.* **77**, 1120). — Öl. Kp_{12}: 217°.

β-p-Kresoxy-zimtsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (s. o.) (R., B., *Soc.* **77**, 988). — Nadeln. F: ca. 73°. Kp_{10}: 216—217°.

β-[2.4-Dimethyl-phenoxy]-zimtsäure-äthylester $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot C[O\cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (s. o.) (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* **79**, 1187). — Öl. Kp_{10}: 225—226°. D_{21}^{21}: 1,0946.

β-Thymoxy-zimtsäure-äthylester $C_{21}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot C[O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (s. o.) (R., *Soc.* **79**, 918). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 218—219°.

β-[α-Naphthoxy]-zimtsäure-äthylester $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_{10}H_7):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. α-Naphtholnatrium und 1 Mol.-Gew. Phenylpropiolsäureäthylester in Toluol (R., BEDDOW, *Soc.* **77**, 989). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 270°.

β-[2-Methoxy-phenoxy]-zimtsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (s. o.) (R., STAPLETON, *Soc.* **77**, 1180). — Aromatisch riechendes Öl. Kp_{15}: 230—231°.

β-[3-Methoxy-phenoxy]-zimtsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (s. o.) (R., *Soc.* **83**, 1134). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 232—234°.

β-[3.5-Diäthoxy-phenoxy]-zimtsäure-äthylester $C_{21}H_{24}O_5 = C_6H_5\cdot C[O\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2]:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (s. o.) (R., *Soc.* **83**, 1135). — Zähes gelbes Öl. Kp_{17}: 263—264°.

β-Acetoxy-zimtsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Acetylchlorid auf Kupferbenzoylessigester (BERNHARD, *A.* **282**, 164). — Nadeln (aus Ligroin). F: 27—28°. Kp_{13}: 176° (geringe Zers.). — Wird von Natriumäthylat in alkoh. Lösung bei 0° in Essigester und Natriumbenzoylessigsäureäthylester zerlegt. Reagiert mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin unter Bildung von symm. Acetylphenylhydrazin und Benzoylessigsäureäthylester.

β-[Carbäthoxy-oxy]-zimtsäure-äthylester, [β-Oxy-zimtsäure-äthylester]-O-carbonsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Benzoylmalonsäurediäthylester aus Natriumbenzoylessigester und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Äther (B., *A.* **282**, 169). — Dickes gelbliches Öl. Kp_{15}: 200—202° (geringe Zersetzung). Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — Kalte alkoh. Natriumäthylatlösung liefert Natriumbenzoylessigester. Phenylhydrazin reagiert unter Bildung von 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5), N-Phenyl-hydrazin-N'-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 2040) und Benzoylessigester.

β-Phenoxy-zimtsäure-amid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_5):CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenolnatrium in überschüssigem Phenol mit 1 Mol.-Gew. Phenylpropiolsäureamid (Bd. IX, S. 635) auf 140° (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **142**, 895; *Bl.* [3] **35**, 537). — Mikroskopische Stäbchen oder Prismen (aus Methylalkohol). F: 195—197°. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in siedendem Äther, unlöslich in Ligroin. — Wird durch 10%ige Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Acetophenon und Phenol gespalten.

β-o-Kresoxy-zimtsäure-amid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-amid (s. o.) (M., L., *C. r.* **142**, 895; *Bl.* [3] **35**, 537). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 168°. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in siedendem Äther. — Wird durch heiße 10%ige Schwefelsäure in Acetophenon und o-Kresol gespalten.

β-[2-Methoxy-phenoxy]-zimtsäure-amid $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3):CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-amid (S. 302) (M., L., *C. r.* **142**, 895; *Bl.* [3] **35**, 538). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 158°. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Benzol und siedendem Äther, sehr wenig in Ligroin. — Wird durch 10%ige Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Acetophenon und Guajacol gespalten.

β-Methoxy-zimtsäure-nitril $C_{10}H_9ON = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phenylpropiolsäurenitril (Bd. IX, S. 636) mit 2 Mol.-Gew. methylalkoholischer Kalilauge (M., L., *C. r.* **142**, 339, 340; *Bl.* [3] **35**, 529). — Ist vielleicht ein Gemisch von 2 Stereoisomeren. Kp_{14}: 159—166°. D_0^{23}: 1,082. — Wird durch 1%ige Schwefelsäure leicht in Benzoylessigsäurenitril und Methylalkohol gespalten.

β-Äthoxy-zimtsäure-nitril $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CN$. *B.* Analog dem β-Methoxy-zimtsäure-nitril (s. o.) (M., L., *C. r.* **142**, 340; *Bl.* [3] **35**, 530). — Ist vielleicht ein Gemisch von 2 Stereoisomeren. Kp_{12}: 166—173°. D_0^{23}: 1,049. — Spaltet sich unter dem Einfluß von 1%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade leicht in Benzoylessigsäurenitril und Alkohol.

β-Propyloxy-zimtsäure-nitril $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Analog dem β-Methoxy-zimtsäure-nitril (s. o.) (M., L., *C. r.* **142**, 340; *Bl.* [3] **35**, 530). — Ist vielleicht ein Gemisch von 2 Stereoisomeren. Kp_{22}: 184—190°. D_0^{18}: 1,030. — Wird durch 1%ige Schwefelsäure in Benzoylessigsäurenitril und Propylalkohol gespalten.

β-Phenoxy-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_5):CH \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Natriumphenolat in überschüssigem Phenol mit 1 Mol.-Gew. Phenylpropiolsäurenitril auf 140° (M., L., *C. r.* **142**, 451; *Bl.* [3] **35**, 533). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 85—86°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, weniger in Alkohol und Methylalkohol, schwer in kaltem, ziemlich in heißem Ligroin. — Wird bei 12-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge teils in β-Äthoxy-zimtsäure-nitril verwandelt, teils in Acetophenon, Phenol, NH_3 und CO_2 gespalten.

β-o-Kresoxy-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-nitril (s. o.) (M., L., *C. r.* **142**, 451; *Bl.* [3] **35**, 533). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, weniger in Äther, Alkohol und Methylalkohol, schwer in kaltem, ziemlich in heißem Ligroin.

β-Thymoxy-zimtsäure-nitril $C_{19}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot C[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2]:CH \cdot CN$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-nitril (s. o.) (M., L., *C. r.* **142**, 451; *Bl.* [3] **35**, 534) — Kp_{11}: 226—229°. D_0^{23}: 1,054.

β-[2-Methoxy-phenoxy]-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3):CH \cdot CN$. *B.* Analog dem β-Phenoxy-zimtsäure-nitril (s. o.) (M., L., *C. r.* **142**, 451; *Bl.* [3] **35**, 534). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 90—91°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, schwer in Alkohol und Methylalkohol, sehr wenig in Ligroin.

β-Phenylmercapto-zimtsäure $C_{15}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht aus molekularen Mengen Thiophenolnatrium und Phenylpropiolsäure-äthylester; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 1181, 1182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. — Kupfersalz. Hellgrüner Niederschlag. — $AgC_{15}H_{11}O_2S$. Weißer Niederschlag.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 95—96°; leicht löslich in Äther und heißem Alkohol (R., ST., *Soc.* **77**, 1181).

5. ***α-Oxy-β-phenyl-acrylsäure, α-Oxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Phenylbrenztraubensäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, Syst. No. 1290.

α-Phenoxy-zimtsäure $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 10 Tln. phenoxyessigsaurem Natrium mit 8 Tln. Benzaldehyd und 28 Tln. Essigsäureanhydrid auf 150—160°; man entfernt gleichzeitig gebildete Zimtsäure durch Auskochen mit Wasser (OGLIALORO, *G.* **10**, 483; *J.* **1880**, 875). Der Äthylester entsteht durch Behandlung von Phenoxyessigsäureäthylester und Benzaldehyd mit Natrium in Gegenwart von Äther, neben β-oxy-α-phenoxy-β-phenyl-propionsaurem Natrium; man verseift den Äthylester mit kalter alkoh. Kalilauge (STOERMER, KIPPE, *B.* **38**, 1956). α-Phenoxy-zimtsäure bildet sich beim Erhitzen von α-Phenoxy-β-acetoxy-β-phenyl-propionsäure mit Acetanhydrid (ST., KI., *B.* **38**, 1957). Durch Oxydation von α-Phenoxy-α-benzal-aceton (Bd. VIII, S. 133) mit Natriumhypochloritlösung (ST., WEHLN, *B.* **35**, 3555). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 179—180° (OG.), 181° (ST., KI., *B.* **38**, 1956), 181—182° (BAKUNIN, *G.* **30** II, 372). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol (OG.), löslich in Benzol zu

0,5% (ST., KI., *B.* **38**, 1956). — Spaltet beim Erhitzen auf 260° CO_2 und CO ab unter Bildung von β-Phenoxy-styrol (Bd. VI, S. 564) und Phenylessigsäurephenylester (ST., BIESENBACH, *B.* **38**, 1958; vgl. ST., KI., *B.* **36**, 4010 Anm.). Bei der Behandlung mit Brom bildet sich α-[4-Brom-phenoxy]-zimtsäure (s. u.) (VANDEVELDE, *C.* **1899** II, 92). Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd entsteht [α-Phenoxy-zimtsäure]-anhydrid (S. 305) (BA., *G.* **30 II**, 355). — $AgC_{15}H_{11}O_3$. Prismen (aus Wasser) (OG.). — $Ba(C_{15}H_{11}O_3)_2 + 10 H_2O$ (BA., *G.* **30** II, 373).

α-[4-Brom-phenoxy]-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_4Br) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von 4-brom-phenoxyessigsaurem Natrium und Benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (VANDEVELDE, *C.* **1899** II, 92). Beim Bromieren von α-Phenoxy-zimtsäure (V.). — Krystallflitter (aus Benzol). F: 191°. Schwer löslich in Wasser.

α-o-Kresoxy-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von o-kresoxyessigsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 160° (OGLIALORO, FORTE, *G.* **20**, 505). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 167—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Niederschlag. — $Ba(C_{16}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Krystalle. Wenig löslich in Wasser.

α-m-Kresoxy-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der α-o-Kresoxy-zimtsäure (s. o.) (O., F., *G.* **20**, 509). — Nadeln. F: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Niederschlag.

α-p-Kresoxy-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der α-o-Kresoxy-zimtsäure (s. o.) (O., F., *G.* **20**, 510). Der Äthylester (s. u.) entsteht durch Behandlung von p-Kresoxyessigsäureäthylester und Benzaldehyd mit Natrium in Gegenwart von Äther, neben β-Oxy-α-p-kresoxy-β-phenylpropionsäure; man verseift den Äthylester mit alkoh. Kali (STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1966, 1967). Durch mehrstündiges Erhitzen von β-Oxy-α-p-kresoxy-β-phenyl-propionsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf 160° (ST., B., *B.* **38**, 1966). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 159—160° (O., F.), 166° (ST., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in heißem Wasser (ST., B.). — Spaltet beim Erhitzen auf 260—270° CO_2 und CO ab, wobei β-p-Kresoxy-styrol, (nicht rein isolierter) Phenylessigsäure-p-tolylester und eine Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$ (s. u.) entstehen (ST., B.). — $AgC_{16}H_{13}O_3$ (O., F.).

Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$ (vielleicht p-Kresoxy-phenyl-äthylenoxyd $C_6H_5 \cdot CH—CH \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, mit —O— zwischen den beiden CH). *B.* Durch Erhitzen von α-p-Kresoxy-zimtsäure auf 260—270°, neben β-p-Kresoxystyrol und (nicht rein isoliertem) Phenylessigsäure-p-tolylester (STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1968). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62°. Kp_{15}: ca. 184°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, ziemlich in Alkohol, schwer in Petroläther, Ligroin. — Gegen Brom und $KMnO_4$ sowie gegen alkoh. Kalilauge bei 180° beständig.

α-Thymoxy-zimtsäure $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C[O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 92 g entwässertem thymoxyessigsaurem Natrium, 43 g Benzaldehyd und 180 g Essigsäureanhydrid auf 150—160° (NICOTERA, *G.* **19**, 357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{19}H_{19}O_3$. Niederschlag. — $Ba(C_{19}H_{19}O_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nädelchen.

α-Eugenoxy-zimtsäure $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C[O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot (CH_2 \cdot CH:CH_2)] \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. trocknem eugenolglykolsaurem Natrium (Bd. VI, S. 967) mit Benzaldehyd und 4 Tln. Essigsäureanhydrid auf 160° (DENOZZA, *G.* **23** I, 557). — Prismen. F: 142°. Schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Wasser und Eisessig. — $NaC_{19}H_{17}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). 1 Tl. löst sich in 182 Tln. Wasser. — $AgC_{19}H_{17}O_4$. Niederschlag. — $Ba(C_{19}H_{17}O_4)_2 + {}^1/_2 H_2O$.

α-Phenoxy-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der α-Phenoxy-zimtsäure mit Methyljodid in Methylalkohol (BAKUNIN, *G.* **30** II, 375). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60—61°.

α-o-Kresoxy-zimtsäure-methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Teile von α-o-kresoxy-zimtsaurem Silber und Methyljodid auf dem Wasserbade (OGLIALORO, FORTE, *G.* **20**, 507). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 61°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

α-Phenoxy-zimtsäure-äthylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenoxyessigester, Benzaldehyd und Natrium bei Gegenwart von Äther, neben β-oxy-α-phenoxy-β-phenyl-propionsaurem Natrium (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 1956; ST., K., *B.* **38**, 3032). — Krystalle. F: 48,5°; Kp_{16}: 212—213° (ST., K., *B.* **38**, 1956).

α-p-Kresoxy-zimtsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei α-p-Kresoxy-zimtsäure. — Krystalle. F: 71°; Kp_{16}: 221°; ziemlich schwer löslich in Ligroin (STOERMER, BIESENBACH, *B.* **38**, 1966, 1967).

α-Phenoxy-zimtsäure-phenylester $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der in Chloroform gelösten α-Phenoxy-zimtsäure durch kurzes Kochen mit Phenol unter Zusatz von P_2O_5 (BAKUNIN, *G.* **30** II, 376). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108°.

[α-Phenoxy-zimtsäure]-anhydrid $C_{30}H_{22}O_5 = [C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO]_2O$. *B.* Bei Einw. von P_2O_5 auf die Chloroformlösung der α-Phenoxy-zimtsäure (B., *G.* **30** II, 355). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol.

α-Sulfhydryl-zimtsäure, α-Mercapto-zimtsäure $C_9H_8O_2S = C_6H_5:CH:C(SH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Phenylthioacetylameisensäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$, Syst. No. 1290.

α-Benzylmercapto-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_2S = C_6H_5 \cdot CH:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von α-Mercapto-zimtsäure (Syst. No. 1290) und Benzylchlorid mit 10%iger Natronlauge (ANDREASCH, *C.* **1899** II, 805). — Nädelchen. F: 109°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser.

α-[Aminoformyl-mercapto]-zimtsäure, α-Carbaminylmercapto-zimtsäure $C_{10}H_9O_3NS = C_6H_5 \cdot CH:C(S \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Senfölessigsäure $OC\langle{}^{S-CH_2}_{NH \cdot CO}$ (Syst. No. 4298) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Ätznatron, gelöst in wenig Wasser, unter Hinzufügen von Alkohol (ANDREASCH, *M.* **10**, 73). — Nicht in freiem Zustand bekannt. — $NaC_{10}H_8O_3NS + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen. F: 168° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in starkem Alkohol. — Beim Versetzen mit Salzsäure entsteht Benzalsenfölessigsäure $OC\langle{}^{S-C:CH \cdot C_6H_5}_{NH \cdot CO}$ (Syst. No. 4298).

α-[Iminoaminomethyl-mercapto]-zimtsäure, α-Guanylmercapto-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CH:C[S \cdot C(NH_2):NH] \cdot CO_2H$. *B.* Man vermischt gepulvertes Pseudothiohydantoin $HN:C\langle{}^{S-CH_2}_{NH \cdot CO}$ (Syst. No. 4298) mit dem gleichen Gewicht Benzaldehyd in wenig Wasser, gibt etwas Natronlauge hinzu, um das Pseudothiohydantoin zu lösen, und Alkohol, um den Benzaldehyd zu lösen; nach 1—2-tägigem Stehen fällt man die Lösung durch Wasser (ANDREASCH, *M.* **8**, 421). — Schüppchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser; löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Essigsäure in Nadeln gefällt (A., *M.* **8**, 421). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in NH_4Cl und Benzalsenfölessigsäure $OC\langle{}^{S-C:CH \cdot C_6H_5}_{NH \cdot CO}$ (Syst. No. 4298) (A., *M.* **10**, 76). Bei längerem Kochen mit Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten (A., *M.* **8**, 422).

Distyrylsulfid-dicarbonsäure $C_{18}H_{14}O_4S = [C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H)]_2S$. *B.* Durch $^3/_4$- bis 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 15 g Thiodiglykolsäure (Bd. III, S. 253), 20 g Benzaldehyd, 40 g Essigsäureanhydrid und 5—10 g geschmolzenem Natriumacetat am Rückflußkühler; man reinigt die Verbindung durch Krystallisation des Natriumsalzes (LOVÉN, *B.* **18**, 3242). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, sehr leicht in Äther. — Beim Erhitzen mit der doppelten Menge Brom im Einschlußrohr auf 100° entsteht ein Dibromderivat $C_{18}H_{12}O_4Br_2S$ (?). — $Na_2C_{18}H_{12}O_4S + 2^1/_2 H_2O$. An der Luft verwitternde Tafeln. Fast unlöslich in konz. Sodalösung.

Distyryldisulfid-dicarbonsäure $C_{18}H_{14}O_4S_2 = [C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot S-]_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Mercapto-zimtsäure (Syst. No. 1290) in CS_2 abwechselnd mit Jod und Wasser (BONDZYŃSKI, *M.* **8**, 351). Entsteht auch bei der Einw. von Brom auf α-Mercapto-zimtsäure (B.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — $Na_2C_{18}H_{12}O_4S_2$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

α-Phenylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 316), Benzaldehyd und einer Spur NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] **78**, 126). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

α-[4-Brom-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_4Br) \cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 332), Benzaldehyd und wenig NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 133). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°.

α-p-Tolylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus p-Tolylsulfon-essigsäure-nitril, Benzaldehyd und einer Spur NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 129). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-zimtsäure-nitril $C_{19}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 662), Benzaldehyd und wenig NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 131). — Nadeln. F: 122°.

4-Nitro-α-phenylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäure-nitril, 4-Nitro-benzaldehyd und einer Spur NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 128). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

4-Nitro-α-[4-brom-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_9O_4N_2BrS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_4Br) \cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, 4-Nitro-benzaldehyd und wenig NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 134). — Gelbe Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Nitro-α-p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus p-Tolylsulfon-essigsäure-nitril, 4-Nitro-benzaldehyd und wenig NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 130). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 198°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Nitro-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-zimtsäure-nitril $C_{19}H_{12}O_4N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril, 4-Nitro-benzaldehyd und wenig NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 132). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 187°. Schwer löslich in Alkohol.

6. ***α-[4-Oxy-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-atropasäure*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$.

4-Methoxy-atropasäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Methoxy-atrolactinsäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ (S. 429) mit Essigsäure (Bougault, *C. r.* **146**, 767; *Bl.* [4] **3**, 1034). — Blättchen (aus Wasser). F: 119—120°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich in Alkohol, Äther, Benzol. — Geht bei der Einw. von konz. Salzsäure oder 15%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade in die Verbindung $C_{20}H_{20}O_6$ (s. u.) über. Gibt bei der Einw. von Brom 4-Methoxy-atropasäure-dibromid (S. 259).

Dimere Verbindung $C_{20}H_{20}O_6$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methoxy-atropasäure mit konz. Salzsäure oder 15%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B., *C. r.* **146**, 767, 844; *Bl.* [4] **3**, 1035). Durch Erhitzen von 4-Methoxy-atrolactinsäure mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (B.). — F: 215°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

7. ***β-Oxy-α-phenyl-acrylsäure, Phenyl-oxymethylen-essigsäure, β-Oxy-atropasäure*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Phenyl-oxymethylen-essigsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Phenyl-formyl-essigsäure-methylester $OHC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$, Syst. No. 1290.

Phenyl-acetoxymethylen-essigsäure-methylester, β-Acetoxy-atropasäure-methylester $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-methylesters und Essigsäureanhydrid bei 170° (Bishop, Claisen, Sinclair, *A.* **281**, 398). — Öl. Kp_{16-17}: 176°.

Phenyl-oxymethylen-essigsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit Phenyl-formyl-essigsäure-äthylester $OHC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Syst. No. 1290.

Phenyl-acetoxymethylen-essigsäure-äthylester, β-Acetoxy-atropasäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der α- oder der β-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters bei 1-stdg. Erhitzen mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 160° (Wislicenus, *A.* **291**, 191) oder bei ½-stdg. Erhitzen mit Acetylchlorid am Rückflußkühler zum Sieden (Michael, Murphy, *A.* **363**, 101). — Öl. Kp_{18}: 184° (Wi.); Kp_{22}: 186° (Brühl, *Ph. Ch.* **34**, 35). Brechung und Dispersion in Benzol, Äthylalkohol und Chloroform: Br., *Ph. Ch.* **34**, 35, 54.

Phenyl-benzoyloxymethylen-essigsäure-äthylester, β-Benzoyloxy-atropasäure-äthylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Flüssige Form $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot H \\ \| \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). Zur Konfiguration vgl. Wislicenus, *A.* **312**, 45. — *B.* Man suspendiert die reine Natriumverbindung der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters in absol. Äther und versetzt in der Kälte mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (W., *A.* **312**, 46). — Öl. Kp_{18}: 245—246°. — Bei wiederholter Destillation fällt der Siedepunkt, und es findet Umwandlung in die feste Form (S. 307)

statt. Gibt mit Brom das gleiche zersetzliche Dibromid vom Schmelzpunkt 66—67° wie die feste Form.

b) Feste Form $C_{18}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot H \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). Zur Konfiguration vgl. WISLICENUS, *A.* **312**, 45). — *B.* Aus der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters, Natriumäthylat und Benzoylchlorid in Äther (CLAISEN bei W., *A.* **291**, 194). Aus der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters und Benzoylchlorid in Pyridin (CL. bei W., *A.* **291**, 195). Neben der flüssigen Form (S. 306), wenn man bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die in Äther suspendierte Natriumverbindung der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters nicht kühlt; in etwas besserer Ausbeute, wenn die Natriumverbindung vorerst in trocknem Äther gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt wird, oder — zu 75—80% — wenn Benzoylchlorid auf die in Wasser gelöste Natriumverbindung einwirkt (W., *A.* **312**, 47). — Prismen (aus Alkohol). F: 87—88° (W., *A.* **291**, 194; **312**, 47). Kp_{18}: 241—242° (W., *A.* **312**, 47). — Liefert mit Brom ein unbeständiges Dibromid vom Schmelzpunkt 66—67° (W., *A.* **312**, 47).

Phenyl-[3-nitro-benzoyloxymethylen]-essigsäure-äthylester, β-[3-Nitro-benzoyloxy]-atropasäure-äthylester $C_{18}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form $C_{18}H_{15}O_6N$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot H \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). Zur Konfiguration vgl. WISLICENUS, *A.* **312**, 45. — *B.* Aus äquimolekularen Mengen der Natriumverbindung der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters und 3-Nitro-benzoylchlorid in absol.-äther. Lösung bei niederer Temperatur (W., *A.* **312**, 48). — Krystalle (aus Essigester). Monoklin prismatisch (ZIRNGIEBL, *A.* **312**, 51; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 562). F: 101° bis 102° (W.). Siedet unter 23 mm Druck bei 287—288° unter teilweiser Umlagerung in den isomeren Ester vom Schmelzpunkt 117—118° (W.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Essigester, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther (W.). Brechung und Dispersion in α-Brom-naphthalin: BRÜHL, *Ph. Ch.* **34**, 34, 54. — Addiert in Chloroformlösung 2 At.-Gew. Brom unter Bildung eines farblosen, nicht krystallisierenden Dibromids (W.). Wird in äther. Lösung durch Phenylhydrazin gespalten, dabei entsteht *symm.* Phenyl-[3-nitro-benzoyl]-hydrazin (Syst. No. 2013) (W.).

b) Höherschmelzende Form $C_{18}H_{15}O_6N$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot H \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). Zur Konfiguration vgl. WISLICENUS, *A.* **312**, 45. — *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf eine kalte wäßr. Lösung der Natriumverbindung der α-Form des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters (W., *A.* **312**, 50). Durch Umlagerung des isomeren Esters vom Schmelzpunkt 101—102° (s. o.) bei wiederholter Destillation im Vakuum oder 1-stdg. Erhitzen auf 200—220° (W., *A.* **312**, 49). — Täfelchen (aus Äther) oder Prismen (aus Essigester). Triklin pinakoidal (ZIRNGIEBL, *A.* **312**, 51; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 263). F: 117—118° (W.). Destilliert im Vakuum in kleinen Mengen fast unzersetzt (W.). Brechung und Dispersion in α-Brom-naphthalin: BRÜHL, *Ph. Ch.* **34**, 34, 54. — Liefert in Chloroformlösung mit 2 At.-Gew. Brom anscheinend das gleiche, nicht krystallisierende Dibromid wie der isomere Ester (W.). Wird durch Phenylhydrazin in äther. Lösung unter Bildung von symm. Phenyl-[3-nitro-benzoyl]-hydrazin schwerer gespalten als der isomere Ester (W.).

Phenyl-oxymethylen-essigsäure-l-menthylester $C_{19}H_{26}O_3 = HO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ ist desmotrop mit Phenyl-formyl-essigsäure-l-menthylester $OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$, Syst. No. 1290.

Phenyl-acetoxymethylen-essigsäure-l-menthylester, β-Acetoxy-atropasäure-l-menthylester $C_{21}H_{28}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen des Phenyl-formyl-essigsäure-l-menthylesters mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1497). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 51—52°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther; unlöslich in verd. Alkalien. — Beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure tritt Zersetzung ein.

Phenyl-benzoyloxymethylen-essigsäure-l-menthylester, β-Benzoyloxy-atropasäure-l-menthylester $C_{26}H_{30}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenyl-formyl-essigsäure-l-menthylesters und Benzoylchlorid in wäßr. Lösung (L., H., *Soc.* **81**, 1497). — Öl.

Phenyl-oxymethylen-essigsäure-nitril $C_9H_7ON = HO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ ist desmotrop mit Phenyl-formyl-essigsäure-nitril $OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$, Syst. No. 1290.

Phenyl-benzoyloxymethylen-essigsäure-nitril, β-Benzoyloxy-atropasäure-nitril $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Schütteln äquimolekularer Mengen von Phenyl-formyl-essigsäure-nitril und Benzoylchlorid in überschüssiger Natronlauge unter Kühlung (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 340) oder durch Einw. von Benzoylchlorid

auf die in Äther suspendierte oder in Wasser gelöste Natriumverbindung des Phenyl-formyl-essigsäure-nitrils (WISLICENUS, WOLFF, *A.* **316**, 334). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 116—117° (WA., SCHI.), 117—118° (WI., WO.). Löslich in Benzol, nicht in Petroläther; unlöslich in Alkali; die alkoh. Lösung reagiert neutral und gibt mit $FeCl_3$ Gelbfärbung (WA., SCHI.).

[4-Chlor-phenyl]-oxymethylen-essigsäure-nitril $C_9H_6ONCl = HO\cdot CH:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$ ist desmotrop mit [4-Chlor-phenyl]-formyl-essigsäure-nitril $OHC\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CN$, Syst. No. 1290.

8. ***2-[β-Oxy-vinyl]-benzol-carbonsäure-(1), 2-[β-Oxy-vinyl]-benzoesäure*** $C_9H_8O_3 = HO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Anhydro-bis-[2-(β-oxy-vinyl)-benzoesäure] (?), Bis-[2-carboxy-styryl]-äther (?) $C_{18}H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot O\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei gelindem Erwärmen von Isocumarin (Syst. No. 2464) mit Sodalösung (BAMBERGER, FREW, *B.* **27**, 208). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Alkohol + Benzol). F: 183—184°. Äußerst löslich in Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Wasser. Die Lösung in Alkalien ist gelb. — $KMnO_4$ oxydiert zu Phthalsäure. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (8 Tle. konz. Säure auf 8 Tle. Wasser) auf 150° oder mit Essigsäureanhydrid entsteht das entsprechende Anhydrid $C_{18}H_{12}O_4$ (Syst. No. 2769). Beim Schmelzen mit KOH entsteht eine Säure $C_{14}H_{10}(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 947). — $CuC_{18}H_{12}O_5$ (bei 100°). Krystallinischer, erbsengrüner Niederschlag. In heißem Wasser mit grüngelber Farbe löslich. — $Ag_2C_{18}H_{12}O_5$. Krystallinischer Niederschlag. — $PbC_{18}H_{12}O_5$. Krystallinische Flocken.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. ***γ-[4-Oxy-phenyl]-β-propylen-α-carbonsäure, γ-[4-Oxy-phenyl]-vinyl-essigsäure, 4-Oxy-styrylessigsäure, β-[4-Oxy-benzal]-propionsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Methyläthersäure, β-Anisal-propionsäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht, neben α.δ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-butadien (Bd. VI, S. 1038) und der α.β-Dianisal-propionsäure (Syst. No. 1121), bei 30—40-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd mit 1 Mol.-Gew. bernsteinsaurem Natrium und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 120°; man rührt das Produkt mit Wasser an, übersättigt in der Wärme mit Soda, schüttelt mit Äther aus, fällt die vom α.δ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-butadien abfiltrierte alkalische Lösung mit Salzsäure und kocht den Niederschlag mit Wasser, welches die β-Anisal-propionsäure löst, während α.β-Dianisal-propionsäure zurückbleibt (FITTIG, POLITIS, *A.* **255**, 293). Neben anderen Produkten durch Reduktion von Anisalmilchsäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1113) mit überschüssigem Natriumamalgam (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 412; *A. ch.* [8] **15**, 301). — Blätter (aus Wasser). F: 106,5° (F., P.). Ziemlich schwer löslich in CS_2, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (F., P.). — Wird von Natriumamalgam in schwach alkal. Lösung kaum verändert (F., P.). Nimmt, in CS_2 suspendiert, bei 0° direkt Brom auf; das Produkt zerfällt aber rasch in HBr und β-Brom-γ-[4-methoxy-phenyl]-butyrolacton $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO$ (mit O-Brücke zwischen CH und CO) (Syst. No. 2510) (F., P.). Bei der Einw. von Jod auf die Lösung des Natriumsalzes entsteht β-Jod-γ-[4-methoxy-phenyl]-butyrolacton (Syst. No. 2510) (B., *A. ch.* [8] **14**, 154, 174). In Gegenwart eines großen Überschusses von Natriumcarbonat liefert Jod β-[4-Methoxy-benzoyl]-acrylsäure (Syst. No. 1411) (B., *C. r.* **146**, 412; *A. ch.* [8] **15**, 302). — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Niederschlag (F., P.). — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., P.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Blätter (F., P.).

2. ***α-Oxy-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure, α-Oxy-styrylessigsäure, α-Oxy-β-benzal-propionsäure, Styrylglykolsäure, Benzalmilchsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrwöchiges Stehenlassen von Zimtaldehyd mit absol. Blausäure (PINNER, *B.* **17**, 2010) oder Versetzen einer Mischung von Zimtaldehyd und KCN in Äther mit Salzsäure (PEINE, *B.* **17**, 2113; PIN., SPILKER, *B.* **22**, 686) wird Zimtaldehydcyanhydrin (S. 309) gebildet, welches in äther. Lösung durch Salzsäure unter Kühlung zu α-Oxy-β-benzal-propionsäure verseift wird (FITTIG, *A.* **299**, 6). Durch Reduktion der festen Cinnamoylameisensäure (Syst. No. 1296) mit Natriumamalgam in Wasser (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2529), neben α-Oxy-γ-phenyl-buttersäure und anderen Säuren (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 78). — *Darst.* Man versetzt die

Lösung von Zimtaldehyd in wenig Äther mit etwas mehr als der berechneten Menge gepulvertem Cyankalium und tröpfelt unter Eiskühlung die berechnete Menge konz. Salzsäure ein; man läßt das Gemisch eine halbe Stunde unter Kühlung stehen, gießt vom Salzbrei ab, schüttelt die Lösung zwecks Entfernung von unverändertem Zimtaldehyd mit Natriumdisulfitlösung, hebt nach Absetzen der Disulfitverbindung die äther. Lösung ab, destilliert den Äther ab und krystallisiert das zurückbleibende Nitril aus heißem CS_2 oder aus Benzollösung um (FITTIG, GINSBERG, *A.* **299**, 11); zwecks Verseifung löst man 10 g Nitril in 150 ccm Äther, versetzt mit konz. Salzsäure in einer Kältemischung, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, läßt 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt dann die Masse mit kaltem Wasser, schüttelt mit Äther aus, schüttelt den Rückstand aus den äther. Auszügen zwecks Entfernung etwa gebildeten Amids mit verd. Natriumcarbonatlösung, säuert das alkal. Filtrat mit verd. Salzsäure an und krystallisiert die ausgeschiedene Säure aus heißem Wasser um (F., G., PETKOW, *A.* **299**, 20, 25). — Nadelbüschel (aus siedendem Wasser). F: 137° (F., G., *A.* **299**, 21). Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Benzol und CS_2, unlöslich in Ligroin (F., G., *A.* **299**, 21). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser unter Einleiten von CO_2 β-Benzal-propionsäure, γ-Phenylbuttersäure und geringe Mengen einer Säure vom Schmelzpunkt 100° (F., PET., *A.* **299**, 27). Reagiert in äther. Suspension mit Brom in Chloroformlösung unter Bildung von β.γ-Dibrom-α-oxy-γ-phenyl-buttersäure (F., PET., *A.* **299**, 26). Bildet bei der Einw. von Jod auf die Lösung des Natriumsalzes das β-Jod-α-oxy-γ-phenyl-butyrolacton $C_6H_5 \cdot CH \cdot CHI \cdot CH(OH) \cdot CO$ (Syst. No. 2510) (BOU., *A. ch.* [8] **14**, 180). Geht bei 2-stdg.
O————————|

Kochen mit 5%iger Natronlauge quantitativ in Benzylbrenztraubensäure über (F., PET., *A.* **299**, 28). Gibt beim kurzen Erwärmen mit 7%iger Salzsäure im siedenden Wasserbade neben β-Benzoyl-propionsäure das Lacton $C_6H_5 \cdot C:CH \cdot CH_2 \cdot CO$ (Syst. No. 2464) der γ-Oxy-
O————|

γ-phenyl-vinylessigsäure („stabiles Phenylcrotonlacton"), bei ca. 4-stdg. Kochen mit 7%iger Salzsäure glatt β-Benzoyl-propionsäure (F., G., *A.* **299**, 23, 24; vgl. dazu THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 199; E., *B.* **37**, 3125; *A.* **333**, 207; HOUBEN, *B.* **37**, 3981). Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid α-Acetoxy-β-benzal-propionsäure (TH., SU., *A.* **319**, 208). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in Gegenwart einiger Tropfen konz. Schwefelsäure entsteht das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure („labiles Phenylcrotonlacton") $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH:CH \cdot CO$ (Syst. No. 2464) (E., *B.* **37**, 3127; vgl. auch H., *B.* **37**, 3982).
O————————|

$AgC_{10}H_9O_3$. Wird am Licht in feuchtem Zustand rasch schwach rosa gefärbt. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., G., *A.* **299**, 22). — $Ca(C_{10}H_9O_3)_2$. Krystallwarzen. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (F., G.). — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2$. Schwer löslich in Wasser (F., G.).

α-Acetoxy-β-benzal-propionsäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-β-benzal-propionsäure beim Erwärmen mit Acetanhydrid im Wasserbade (THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 208). Neben dem Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure („labilem Phenylcrotonlacton") (Syst. No. 2464), bei der Reduktion des β-Brom-α-acetoxy-γ-phenyl-butyrolactons (Syst. No. 2510) in alkoh. Lösung mit verkupfertem Zinkstaub unterhalb 10° (T., S., *A.* **319**, 203, 207). — Nadeln (aus Wasser), 1 Mol. H_2O enthaltend, welche bei 78—79° schmelzen (bei 76° sintern). Schmilzt wasserfrei bei 90—91°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser. — Spaltet beim Destillieren im Vakuum Essigsäure ab und liefert das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure („stabiles Phenylcrotonlacton"), das besonders bei schneller Destillation auch etwas „labiles Phenylcrotonlacton" enthält. Gibt beim Kochen mit Salzsäure β-Benzoyl-propionsäure.

α-Oxy-β-benzal-propionsäure-amid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Als intermediäres Produkt bei der Darstellung von α-Oxy-β-benzal-propionsäure (S. 308) aus Zimtaldehyd + KCN mit Salzsäure in kalter äther. Lösung (FITTIG, GINSBERG, *A.* **299**, 23). — Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 141,5°; leicht löslich in Alkohol, etwas in warmem Benzol und Chloroform, schwer in Äther und CS_2, unlöslich in Ligroin (F., G.). — Einw. von Natronlauge: F., PETKOW, *A.* **299**, 33[1]).

α-Oxy-β-benzal-propionsäure-nitril, Zimtaldehydcyanhydrin $C_{10}H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B. und Darst.* s. bei α-Oxy-β-benzal-propionsäure S. 308—309. — Blättchen (aus heißem CS_2). F: 75° (PEINE, *B.* **17**, 2113), 74° (FITTIG, GINSBERG, *A.* **299**, 12). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin (PEINE). — Liefert mit Brom in Chloroform β.γ-Dibrom-α-oxy-γ-phenyl-buttersäure-nitril (E. FISCHER, STEWART,

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BOUGAULT, *C. r.* **156**, 237.

B. **25**, 2556). Wird in äther. Lösung bei Behandlung mit konz. Salzsäure unter Kühlung zu α-Oxy-β-benzal-propionsäure verseift (F., G., *A.* **299**, 20). Bei der Einw. einer Lösung von trocknem Chlorwasserstoff in absol. Äther unter Kühlung entsteht das Oxo-distyryl-pyrazin-dihydrid $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C<\substack{N-CH\\CO\cdot NH}>C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3575) (MC COMBIE, PARRY, *Soc.* **95**, 589). Beim Kochen mit verd. Salzsäure erfolgt Bildung von β-Benzoyl-propionsäure und zum Teil Zersetzung in Zimtaldehyd und HCN (F., G., *A.* **299**, 13; vgl. PEINE). Bei allmählichem Erhitzen mit Harnstoff auf 96° wird α-Ureido-γ-phenyl-vinylessigsäure-nitril $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 1906) gebildet (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* **20**, 2353).

α-Benzoyloxy-β-benzal-propionsäure-nitril $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Zimtaldehyd, Benzoylchlorid und wäßr. Kaliumcyanidlösung (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1406). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—73°.

α-Oxy-β-benzal-propenylamidoxim $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot C(NH_2):N\cdot OH$. *B.* Entsteht, neben Zimtaldoxim, bei 12-stdg. Stehen einer alkoh. Lösung von Zimtaldehydcyanhydrin mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung bei 7°; man läßt den Alkohol an der Luft verdunsten und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Äther (BORNEMANN, *B.* **19**, 1512). — Blättchen oder dicke Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). Fängt bei 136° an, sich zu zersetzen und zerfließt bei 141° zu einer schwarzen Masse. Löslich in Alkohol.

3. ***β-[4-Oxy-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-crotonsäure, 4-Oxy-β-methyl-zimtsäure, β-Methyl-p-cumarsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 4-Methoxy-acetophenon mit Jodessigester und Magnesium in Benzol, zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, erhitzt den entstandenen β-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure-äthylester auf 150° und verseift den erhaltenen Ester (SCHROETER, *B.* **41**, 9, 10). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Äthyläthersäure $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Äthoxy-acetophenon, Jodessigester und Magnesium analog der Bildung der vorangehenden Verbindung (SCH., *B.* **41**, 10). — Farblose Krystalle (aus CS_2 und aus Alkohol). Schmilzt bei 122,2—122,8° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 159,2—159,4° klar wird.

4. ***β-Oxy-α-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β-Oxy-α-phenyl-crotonsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C(CH_3):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (α-Phenyl-acetessigsäure) ableiten lassen, s. Syst. No. 1291.

β-Benzoyloxy-α-[2.4-dinitro-phenyl]-crotonsäure-äthylester $C_{19}H_{16}O_8N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3):C[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylesters in siedendem Alkohol mit Benzoylchlorid (BORSCHE, *B.* **42**, 605). — Krystallblättchen (aus Alkohol). F: 142—143°. — Gibt bei der Verseifung mit mäßig verd. Schwefelsäure unter CO_2-Abspaltung Benzoesäure und 2.4-Dinitro-phenylaceton.

5. ***α-[2-Oxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäuren, β-[2-Oxy-phenyl]-methacrylsäuren, α-Salicylal-propionsäuren, 2-Oxy-α-methyl-zimtsäuren, α-Methyl-o-cumarsäure und α-Methyl-cumarinsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) Derivate der ***α-Methyl-o-cumarsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = \begin{array}{c}HO\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H\\ CH_3\cdot C\cdot CO_2H\end{array}$.

Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylaldehydmethyläther (Bd. VIII, S. 43), Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat durch 5—6-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 165° (PERKIN, *Soc.* **31**, 415; *J.* **1877**, 793) oder neben o-Propenyl-anisol (Bd. VI, S. 565) durch Erhitzen im Ölbad im Rückflußkühler (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 1022, 1024; *A. ch.* [7] **15**, 137). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FLETCHER, *Soc.* **39**, 450; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 632). F: 107° (P., *Soc.* **39**, 432), 107—108° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Petroläther (P., *Soc.* **31**, 416). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in heißem Wasser (M.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam β-[2-Methoxy-phenyl]-isobuttersäure (P., *Soc.* **39**, 434). Bildet bei der Einw. von Bromdämpfen im Dunkeln α.β-Dibrom-β-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-isobuttersäure (P., *Soc.* **39**, 435). Liefert mit PCl_5 ein Chlorid, welches mit Methylalkohol den Methyläther-α-methyl-o-cumarsäure-methylester (S. 311) liefert (P., *Soc.* **39**, 435). Wird durch Schwefelsäure polymerisiert (?) (P., *Soc.* **39**, 432). — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Nadeln (aus heißem Wasser) (M.). — Calciumsalz. Nadeln. Mehr löslich in kaltem als in heißem Wasser (P., *Soc.* **31**, 416). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 150°). Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser (P., *Soc.* **31**, 416).

Äthyläthersäure $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehydäthyläther, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN, *Soc.* **39**, 438) im geschlossenen Rohr auf 150°, neben geringen Mengen o-Propenyl-phenetol (Bd. VI, S. 565) (KLAGES, *B.* **37**, 3988). — Tafeln oder flache Prismen (aus Alkohol). F: 133° (P.), 130—131° (KL.). Leicht löslich in Alkohol (P.). — Gibt einen schwach nach Cumarin riechenden öligen Methylester (KL.). — $AgC_{12}H_{13}O_3$. Weißer lichtempfindlicher Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser (KL.). — Bariumsalz. Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser (P.).

Methylester der Methyläthersäure $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung der Methyläther-α-methyl-o-cumarsäure (S. 310) mit PCl_5 und Eintragen des entstandenen Chlorids in Methylalkohol (PERKIN, *Soc.* **39**, 435). — Dickes, stark lichtbrechendes Öl. Kp: 286°. D_{15}^{15}: 1,1279; D_{30}^{30}: 1,1136.

b) Derivate der *α-Methyl-cumarinsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = \begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H \\ HO_2C \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Methyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2464) mit Natronlauge, Erhitzen der entstandenen Lösung nach Zusatz von Alkohol mit Methyljodid und Verseifung des entstandenen Methylesters (s. u.) mit siedendem alkoh. Kali (PERKIN, *Soc.* **39**, 429). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FLETCHER, *Soc.* **39**, 449; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 632). F: 118° (P.). Leicht löslich in Alkohol, mäßig leicht in heißem Petroläther (P.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam β-[2-Methoxy-phenyl]-isobuttersäure (P.). Bildet bei der Einw. von Bromdämpfen α.β-Dibrom-β-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-isobuttersäure (P.). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder mit PCl_5 3-Methyl-cumarin (P.). Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salzsäure (P.). — Das Bariumsalz ist nach dem Trocknen amorph und in Wasser äußerst leicht löslich (P.).

Methylester der Methyläthersäure $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Methyläthersäure (PERKIN, *Soc.* **39**, 429). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 274—275°. D_{15}^{15}: 1,1112; D_{30}^{30}: 1,1061. Wandelt sich beim Destillieren nicht um in den Ester der Methyläther-α-methyl-cumarsäure.

6. *α-[3-Oxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, β-[3-Oxy-phenyl]-methacrylsäure, α-[3-Oxy-benzal]-propionsäure, 3-Oxy-α-methyl-zimtsäure, α-Methyl-m-cumarsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 1 Tl. trocknem propionsaurem Natrium mit 1 Tl. 3-Oxy-benzaldehyd und 10 Tln. Essigsäureanhydrid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißer Kalilauge (G. WERNER, *B.* **28**, 2000). — Täfelchen (aus Wasser). F: 130°. — Liefert mit Natriumamalgam und Wasser bei 100° β-[3-Oxy-phenyl]-isobuttersäure. — $Zn(C_{10}H_9O_3)_2$.

Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben m-Propenyl-anisol durch Erhitzen von 3-Methoxy-benzaldehyd mit Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid am Rückflußkühler (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 1022, 1025; *A. ch.* [7] **15**, 137). — Nadeln. F: 92—93,5°. Etwas löslich in siedendem Wasser.

Äthyläthersäure $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Äthoxy-benzaldehyd mit propionsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (G. WERNER, *B.* **28**, 2001) oder Propionsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150°, neben etwas m-Propenyl-phenetol (KLAGES, *B.* **37**, 3989). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80° (G. W.), 98° (K.). Schwer löslich in Wasser (K.).

Methylester der Äthyläthersäure $C_{13}H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Öl. Kp_{14}: 175—176° (KLAGES, *B.* **37**, 3989).

7. *α-[4-Oxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-methacrylsäure, α-[4-Oxy-benzal]-propionsäure, 4-Oxy-α-methyl-zimtsäure, α-Methyl-p-cumarsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Methyläthersäure, α-Anisal-propionsäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 170—175° (PERKIN, *Soc.* **31**, 411; *J.* **1877**, 792). Man kondensiert Anisaldehyd mit α-Brom-propionsäure-äthylester in Benzol bei Gegenwart von Zink, erhitzt den gebildeten β-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-isobuttersäure äthylester $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 432) mit der doppelten Menge Kaliumdisulfat auf 150° und verseift den durch H_2O-Abspaltung entstandenen Äthylester (s. u.) (WALLACH, EVANS, *A.* **357**, 76). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). F: 154° (P.), 157° (W., E.). Zeigt im Gemisch mit Anissäure und anderen organischen Säuren liquokrystalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1967). — Zerfällt bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Drucke zu etwa 50% (W., E.) in CO_2 und Anethol (P.).

Äthylester der Methyläthersäure, α-Anisal-propionsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Methyläthersäure. — Kp_{25}: 170—180° (WALLACH, EVANS, *A.* **357**, 76).

8. ***β-[4-Oxy-2-methyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-2-methyl-zimtsäure, 2-Methyl-p-cumarsäure*** [1]) $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / HO-C_6H_3-CH:CH·CO_2H

Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3·O·C_6H_3(CH_3)·CH:CH·CO_2H$. *B.* Man kondensiert 4-Methoxy-2-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 96) mit Essigester und Natrium und verseift den entstandenen Ester mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1652). — Krystalle (aus Eisessig). F: 185°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Eisessig.

9. ***β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-4-methyl-zimtsäure, 4-Methyl-o-cumarsäure*** [2]) $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 7-Methyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2464) mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit kalter 10%iger Natronlauge (FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 874; *A.* **362**, 12). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 195°; sehr leicht löslich in Äther und Eisessig, schwerer in Alkohol, Benzol, Benzin und Chloroform; die alkalischen Lösungen fluorescieren grün (F., K., *B.* **39**, 874).

CH_3 / C_6H_3-OH / CH:CH·CO_2H

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = HO·C_6H_3(CH_3)·CH:CH·CO_2·C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure (F., K., *B.* **39**, 874; *A.* **362**, 12). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 105°; leicht löslich in Eisessig und Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin (F., K., *A.* **362**, 12).

10. ***β-[4-Oxymethyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxymethyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO·CH_2·C_6H_4·CH:CH·CO_2H$. *B.* Durch Diazotierung von salzsaurer 4-Aminomethyl-zimtsäure (Syst. No. 1906) mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erhitzen des Produktes im Wasserbade (EINHORN, GÖTTLER, *B.* **42**, 4845). — Undeutliche Krystalle (aus Wasser), Nadeln (aus Aceton). F: 200—201°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, leicht in Alkohol, Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin.

11. ***2-Oxy-4-isopropenyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-4-isopropenyl-benzoesäure, 4-Isopropenyl-salicylsäure*** [3]) $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-[α-Oxy-isopropyl]-salicylsäure mit verd. Salzsäure; man krystallisiert das Produkt erst aus 50%igem Alkohol und dann aus CS_2 um (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **19**, 3313). — Nadeln (aus CS_2). F: 145—146°. Sublimiert bei 150° unter geringer Zersetzung. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und in siedendem CS_2. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rotviolett gefärbt. — Wird in sodaalkalischer Lösung von Natriumamalgam in 2-Oxy-cuminsäure $(CH_3)_2CH·C_6H_3(OH)·CO_2H$ (S. 271) umgewandelt. — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Grüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser. — $AgC_{10}H_9O_3$. Fein krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

CO_2H / C_6H_3-OH / $CH_3·C:CH_2$

Polymere 4-Isopropenyl-salicylsäure $[C_{10}H_{10}O_3]_x$. *B.* Bei ½-stdg. Kochen einer wäßr. Lösung von 4-[α-Oxy-isopropyl]-salicylsäure mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **19**, 3314). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 230° unter Abgabe von CO_2. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in kaltem und heißem Wasser und in CS_2, ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, in Alkohol und Äther. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. — Wird von Natriumamalgam nicht verändert. — Salze: H., K., *B.* **20**, 2391. $[Cu(C_{10}H_9O_3)_2 + 1\frac{1}{4}H_2O]_x$. Schmutziggelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch und grün wird. Unlöslich in Wasser. — $[AgC_{10}H_9O_3]_x$. Unlöslicher Niederschlag.

12. ***1-Oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\ >CH_2\\ C(OH)·CO_2H\end{matrix}$.

2.2.3-Trichlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1) $C_{10}H_7O_3Cl_3 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CHCl\\ >CCl_2\\ C(OH)·CO_2H\end{matrix}$. *B.* Beim Auflösen von 3.3.4-Trichlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 700) in kalter verd. Natronlauge oder in erwärmter Sodalösung (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* **20**, 2894). — Flüssig. — Wird von CrO_3 zu 2.2.3-Trichlor-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 361) oxydiert.

---

[1]) Bezifferung der p-Cumarsäure in diesem Handbuch s. S. 297.
[2]) Bezifferung der o-Cumarsäure in diesem Handbuch s. S. 288.
[3]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

Methylester $C_{11}H_9O_3Cl_3 = HO\cdot C_9H_5Cl_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Säure (Z., F., *B.* **20**, 2894). — Krystalle. F: 150°.

2.2.3-Trichlor-1-acetoxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-methylester $C_{13}H_{11}O_4Cl_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_9H_5Cl_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des 2.2.3-Trichlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-methylesters mit Acetylchlorid auf 100° (Z., F., *B.* **20**, 2894). — Nadeln. F: 114—116°.

2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-methylester $C_{11}H_8O_3Cl_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2}{C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3}>CCl_2$. *B.* Man läßt das Monomethylacetal des 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 701) mit 10%iger Sodalösung stehen (ZINCKE, ARNST, *A.* **267**, 333, 337). Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung des 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3)-methylesters $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3}{CCl}>CCl$ (S. 325) (Z., ENGELHARDT, *A.* **283**, 360). — Krystalle (aus Äther + Benzin). F: 130—131° (Z., A.; Z., E., *A.* **284**, 350). Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol (Z., A.).

2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{10}O_3Cl_4 = HO\cdot C_9H_4Cl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt das Monoäthylacetal des 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 701) mit 10%iger Sodalösung stehen (Z., ARNST, *A.* **267**, 333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Äther, schwer in Benzin. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1411). Salpetersäure erzeugt den Äthylester dieser Säure. Beim Behandeln mit Natronlauge entsteht 2-Trichlorvinyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1296).

2.2.3.3-Tetrachlor-1-acetoxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{14}H_{12}O_4Cl_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_9H_4Cl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des 2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylesters mit Acetylchlorid auf 100° (Z., A., *A.* **267**, 334). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120°.

2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-amid $C_{10}H_7O_2NCl_4 = HO\cdot C_9H_4Cl_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in 15—20 Tln. Benzol bei 0° mit NH_3 (Z., A., *A.* **267**, 327, 338). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt unter Schäumen bei 189°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. — Salpetersäure oxydiert zu 2.2-Dichlor-1.3-dioxo-hydrinden (Bd. VII, S. 696). Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° entstehen 1.2-Dichlor-3-oxo-inden (Bd. VII, S. 384) und 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1)-amid.

13. ***3-Oxy-hydrinden-carbonsäure-(1) (?)*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CH(CO_2H)}>CH_2$ (?). *B.* Aus 2-Chlor-3-oxo-inden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1297) durch Einw. von Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 (Z., ENGELHARDT, *A.* **283**, 352). — Amorphe Flocken. — $AgC_{10}H_9O_3$. Amorph.

Acetat $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_9H_8\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus 3-Oxy-hydrinden-carbonsäure-(1) (?) und Acetylchlorid (Z., E.). — Nicht rein erhalten. Schmilzt zwischen 100° und 120°.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_3$.

1. ***δ-Phenyl-oxybutylen-α-carbonsäure von ungewisser Konstitution*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot C_4H_5(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton $C_{11}H_{10}O_2$ (F: 60°; Syst. No. 2464) entsteht durch 1/2-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. δ-Phenyl-x.x-dibrom-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 557) mit 2 Mol.-Gew. Soda in der 20-fachen Menge Wasser und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure; es gibt beim Erwärmen mit Kalk- oder Barytwasser die entsprechenden Salze der Oxysäure (FITTIG, PERRIN, *A.* **283**, 331). — Beim Erwärmen der Salze mit verd. Salzsäure scheidet sich das Lacton ab. — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Käsiger Niederschlag. — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Warzen. Etwas löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Glasig. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

2. ***β-Oxy-α-phenyl-α-butylen-α-carbonsäure, β-Oxy-β-äthyl-α-phenyl-acrylsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthyläthersäure $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in drei isomeren Formen aus der β-Chlor-β-äthyl-α-phenyl-acrylsäure (Bd. IX, S. 622) durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 140—160° oder durch 4-stdg. Kochen mit 3½ Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol und Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels aus einem 120—130° heißen Ölbade (DIMROTH, FEUCHTER, *B.* **36**, 2248).

Säure I. Krystallisiert aus Petroläther in halbkugeligen Krystalldrusen, die leicht in dünne Blättchen zerfallen. F: 92° (träge CO_2-Entwicklung). — Kupfersalz. Langsam amorph erstarrendes Öl. F: 132—133°; zersetzt sich bei 140—143°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

Säure II. Krystallisiert aus den Mutterlaugen der Säure I langsam aus. Sechsseitige Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 92—93° (langsame CO_2-Entwicklung). — $Cu(C_{13}H_{15}O_3)_2 + H_2O$. Grüne Tafeln (aus kaltem Alkohol + etwas Wasser). Wird leicht wasserfrei. Schmilzt bei 144—145°, zersetzt sich bei ca. 160°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin.

Säure III. Findet sich in den letzten Mutterlaugen der Säuren I und II. Federartige, aufrecht emporwachsende Nadeln (aus verdunstendem Petroläther). F: 108°; zersetzt sich bei ca. 126°. — Kupfersalz. Smaragdgrüne, kurz prismatische Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei 135°, zersetzt sich bei etwa 143°.

In sodaalkalischer Lösung werden alle drei Säuren durch Kaliumpermanganat, unterhalb 0°, in einer Ausbeute von etwa 80% zu Propionsäure und Benzoylameisensäure oxydiert.

3. ***β-Oxy-α-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure, β-Oxy-α-phenyl-β-äthylidenpropionsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH:C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthyläthersäure $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von *β*-Chlor-*α*-phenyl-*β*-butylen-*α*-carbonsäure-äthylester (Bd. IX, S. 622) mit 10%igem alkoh. Kali (DIMROTH, FEUCHTER, *B.* **36**, 2245). — Sechseckige Tafeln mit 1 H_2O (aus Äther-Ligroin). F: 86—87° (CO_2-Entwicklung). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung nach einigen Minuten intensiv violett bis braunrot. — Wird von $KMnO_4$ zu Acetaldehyd und Phenylmalonsäure oxydiert. — $Cu(C_{13}H_{15}O_3)_2$. Hellblaue Nadelsterne (aus Chloroform durch Ligroin). F: 115—116°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

4. ***β-Methyl-γ-[2-oxy-phenyl]-β-propylen-α-carbonsäure (?), β-Methyl-γ-[2-oxy-phenyl]-vinylessigsäure (?), β-Salicylal-buttersäure (?)*** $C_{11}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Entsteht neben Cumarin-[*α*-propionsäure]-(3) $C_6H_4\langle{CH:C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \atop O\text{—}CO}$ (Syst. No. 2619) durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Salicylaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 120° (FITTIG, BROWN, *A.* **255**, 8, 285, 290). — Blätter (aus Benzol durch Ligroin). F: 73°. Wird mit Wasser in Berührung ölig, ohne sich zu lösen. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in CS_2, unlöslich in Ligroin. — Wird von Natriumamalgam nicht verändert. — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Flockiger Niederschlag. — $(CaC_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 120°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

5. ***α-[2-Oxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäuren, α-Salicylal-buttersäuren, 2-Oxy-α-äthyl-zimtsäuren, α-Äthyl-o-cumarsäure und α-Äthyl-cumarinsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***α-Äthyl-o-cumarsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = {HO\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \atop C_2H_5\cdot C\cdot CO_2H}$. *B.* Durch Eindampfen von 3-Äthyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2464) mit Kalilauge und Schmelzen des Produktes (PERKIN, *Soc.* **21**, 475; *A.* **150**, 84). — Flache Prismen (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 174°. Schwer löslich in Wasser und Chloroform (Trennung von 3-Äthyl-cumarin); äußerst löslich in Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Blaßgelber Niederschlag, der bald fast weiß und krystallinisch wird.

Methyläthersäure $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehydmethyläther mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 165° (PERKIN, *Soc.* **31**, 416). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°; leicht löslich in Alkohol, weniger in Petroläther (P., *Soc.* **31**, 416). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam *α*-[2-Methoxy-benzyl]-buttersäure (P., *Soc.* **39**, 438). Gibt bei der Einw. von Brom *α.β*-Dibrom-*α*-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-butan-*β*-carbonsäure (P., *Soc.* **39**, 437). — Silbersalz. Amorph, löslich in heißem Wasser (P., *Soc.* **39**, 437). — Bariumsalz. In Wasser weniger löslich als das Salz der stereoisomeren Säure.

Methylester der Methyläthersäure $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Überführung der Methyläthersäure (s. o.) in das entsprechende Chlorid und Behandlung des letzteren mit Methylalkohol (P., *Soc.* **39**, 438). — Dickes Öl. Kp: 292°. D_{15}^{15}: 1,1100; D_{30}^{30}: 1,1008.

b) Derivate der ***α-Äthyl-cumarinsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = {HO\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \atop HO_2C\cdot C\cdot C_2H_5}$.

Methyläthersäure $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des aus 3-Äthyl-cumarin mit Natronlauge entstehenden Produktes mit Methyljodid und Kochen des entstandenen Methylesters (s. u.) mit alkoh. Kali (P., *Soc.* **39**, 435, 436). — Durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FLETCHER, *Soc.* **39**, 451; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 642). F: 88°. Mäßig löslich in kochendem Petroläther, sehr leicht in Alkohol. — Wird von Natriumamalgam zu α-[2-Methoxy-benzyl]-buttersäure reduziert. Gibt bei der Einw. von Brom α.β-Dibrom-α-[x.x-dibrom-2-methoxy-phenyl]-butan-β-carbonsäure. Liefert mit konz. Schwefelsäure oder mit PCl_5 3-Äthyl-cumarin. — Silbersalz. Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. Löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Sehr löslich in Wasser.

Methylester der Methyläthersäure $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Methyläthersäure. — Dickes Öl. Kp: 282°; D_4^{15}: 1,1044; D_{30}^{30}: 1,0882 (P., *Soc.* **39**, 435). — Liefert mit konz. Schwefelsäure 3-Äthyl-cumarin (P.).

6. ***α-[4-Oxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, α-[4-Oxy-benzal]-buttersäure, 4-Oxy-α-äthyl-zimtsäure, α-Äthyl-p-cumarsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Methyläthersäure, α-Anisal-buttersäure $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° (PERKIN, *Soc.* **31**, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124° (P.), 129,5—131° (MOUREU, CHAUVET, *C. r.* **124**, 405; M., *A. ch.* [7] **15**, 142). Zeigt in Mischung mit Anissäure liquokrystalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1968). — Geht beim Kochen unter CO_2-Abspaltung in den Methyläther des p-Butenylphenols $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 575) über (P.).

7. ***Phenyl-oxybutylencarbonsäure (?) vom Schmelzp. 124—125°*** $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot C_4H_5(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Man löst das durch Einw. von nascenter Blausäure auf Benzoylaceton erhaltene rohe α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-phenyl-glutarsäure-dinitril $C_6H_5 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CN) \cdot CH_3$ in Salzsäure (D: 1,19), sättigt unter Kühlung mit Chlorwasserstoff, läßt einige Tage stehen und kocht dann (CARLSON, *B.* **27**, 1571). — Krystallkörner (aus Wasser). F: 124—125°. — Nimmt direkt 2 At.-Gew. Brom auf. — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Niederschlag.

8. ***Phenyl-oxybutylencarbonsäure (?) vom Schmelzp. 101—102°*** $C_{11}H_{12}O_3 = HO \cdot C_4H_5(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Kochen des aus Benzoylaceton mit nascenter Blausäure erhaltenen rohen α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-phenyl-glutarsäure-dinitrils mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. alkoh. Kali (C., *B.* **27**. 1572). — Nadeln (aus Wasser). F: 101—102°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Petroläther. — Nimmt direkt 2 At.-Gew. Brom auf.

9. ***β-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-crotonsäure, 6-Oxy-3.β-dimethyl-zimtsäure. 5.β-Dimethyl-o-cumarsäure***[1]) $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 4.6-Dimethyl-cumarin (O:CO = 1:2) (Syst. No. 2464) mit 40%iger Kalilauge (FRIES, KLOSTERMANN, *A.* **362**, 24). — Blättchen (aus Methylalkohol durch Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser, Benzol und Benzin, sonst leicht löslich (F., K.). Zersetzt sich bei ca. 138° unter CO_2-Abspaltung und Bildung von 4-Oxy-1-methyl-3-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 577) (FR., K.; FR., FICKEWIRTH, *B.* **41**, 372).

CH_3; $C(CH_3):CH \cdot CO_2H$; OH

10. ***β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-crotonsäure, 2-Oxy-4.β-dimethyl-zimtsäure, 4.β-Dimethyl-o-cumarsäure***[1]) $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 4.7-Dimethyl-cumarin (O:CO = 1:2) (Syst. No. 2464) mit 33%iger Natronlauge (FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 874). — Nadeln (aus Wasser). F: 142° (Zers.); sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Benzol und Benzin (FR., K., *B.* **39**, 875). Durch Erhitzen über den Zersetzungspunkt entsteht 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol neben dimerem 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 578) (FR., FICKEWIRTH, *B.* **41**, 371). Bei der Reduktion in siedendem Wasser mit Natriumamalgam wird β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-buttersäure gebildet (FR., FI., *A.* **362**, 44). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; diese Lösung bildet allmählich 4.7-Dimethyl-cumarin (FR., K., *A.* **362**, 13). Auch bei längerer Einw. von kalter konz. Salzsäure (FR., K., *B.* **39**, 875) oder beim Stehen in sodaalkalischer Lösung (FR., K., *A.* **362**, 13) erfolgt Bildung von 4.7-Dimethyl-cumarin.

CH_3; OH; $C(CH_3):CH \cdot CO_2H$

[1]) Bezifferung der o-Cumarsäure in diesem Handbuch s. S. 288.

11. ***β-[4-Oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-2.5-dimethyl-zimtsäure, 2.5-Dimethyl-p-cumarsäure***[1] $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 114) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 130° (GATTERMANN, *A.* **357**, 326). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 171°.

CH_3 / $HO \cdot C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ / CH_3

12. ***1-[α-Oxy-benzyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{12}O_3$ = $H_2C \diagdown$ / $H_2C \diagup$ $C(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 884). — Tafeln (aus Wasser). F: 94—96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Entfärbt in verd. Sodalösung Kaliumpermanganat nicht. — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Niederschlag.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$.

1. ***γ-Oxy-ε-phenyl-δ-amylen-β-carbonsäure, β-Oxy-β-styryl-isobuttersäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Zimtaldehyd in Gegenwart eines Kupferzinkpaares auf α-Brom-propionsäureester im Kohlensäurestrom, Zersetzung des Produktes mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Verseifung des entstandenen Esters mit 5%igem Barytwasser (BAIDAKOWSKI, Ж. **37**, 898, 899; *C.* **1906** I, 349). — Sirup. — Liefert bei der Destillation oder beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure α-Cinnamal-propionsäure (Bd. IX, S. 645) und α-Phenyl-α.γ-pentadien $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (Bd. V, S. 521). — $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen.

2. ***γ-Oxy-β-äthyl-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxy-β-äthyl-γ-phenyl-vinylessigsäure, β-[α-Oxy-benzal]-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH):C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β-Benzoyl-n-valeriansäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Syst. No. 1293.

Acetat $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3):C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von β-Benzoyl-n-valeriansäure mit überschüssigem Acetylchlorid (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258). — Amorph. $D_4^{78,9}$: 1,0843. $n_\alpha^{78,9}$: 1,51107. Verwandelt sich allmählich wieder in β-Benzoyl-n-valeriansäure.

3. ***β-[2-Oxy-4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-4-isopropyl-zimtsäure, 4-Isopropyl-o-cumarsäure***[2] $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von β-[2-Amino-4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure in sehr verd. Kalilauge mit Kaliumnitrit, Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Erhitzen (WIDMAN, *B.* **19**, 268). — Schiefe Tafeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 176°. Äußerst leicht löslich in Alkohol.

$CH:CH \cdot CO_2H$ / $C_6H_3 \cdot OH$ / $CH(CH_3)_2$

4. ***β-[3-Oxy-4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 3-Oxy-4-isopropyl-zimtsäure, 4-Isopropyl-m-cumarsäure***[3] $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von β-[3-Amino-4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure in sehr verd. Natronlauge mit Kaliumnitrit und Erhitzen der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit (W., *B.* **19**, 417). — Platte Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 205—206°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

$CH:CH \cdot CO_2H$ / $C_6H_3 \cdot OH$ / $CH(CH_3)_2$

5. ***α-Oxy-β-[4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, α-Oxy-4-isopropyl-zimtsäure, Cuminalglykolsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 4-Isopropyl-phenylbrenztraubensäure, Cuminylglyoxylsäure $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, Syst. No. 1293.

α-Phenylsulfon-4-isopropyl-zimtsäure-nitril $C_{18}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 316) und Cuminol in wäßr.-alkoh. Suspension bei Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (TROEGER, BREMER, *Ar.* **247**, 614). — Hellgelbe Nadeln. F: 78°.

[1] Bezifferung der p-Cumarsäure in diesem Handbuch s. S. 297.
[2] Bezifferung der o-Cumarsäure in diesem Handbuch s. S. 288.
[3] Bezifferung der m-Cumarsäure in diesem Handbuch s. S. 294.

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-4-isopropyl-zimtsäure-nitril $C_{22}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 662) und Cuminol in wäßr.-alkoh. Suspension bei Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (T., B., *Ar.* **247**, 615). — Prismen. F: 146°.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_3$.

1. ***β-[4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-zimtsäure, 2-Methyl-5-isopropyl-p-cumarsäure***[1]) $C_{13}H_{16}O_3$, s. nebenst. Formel. *B.* Das Acetat entsteht bei 5—6-stdg. Sieden eines Gemenges von 2 Tln. p-Thymotinaldehyd $HO\cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 124), 1 Tl. Natriumacetat und 3 Tln. Essigsäureanhydrid; man verseift das Acetat durch Kochen mit Natronlauge (Kobek, *B.* **16**, 2104). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 280°. Schwer löslich in Wasser.

[Formel: CH_3; HO-Ring-$CH:CH\cdot CO_2H$; $CH(CH_3)_2$]

Methyläthersäure $C_{14}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Methyläther des p-Thymotinaldehyds mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (K., *B.* **16**, 2105). — Gelbliche Nadeln. F: 141°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

2. ***4-[δ-Methyl-γ-pentenyl]-salicylsäure***[2]) $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ oder ***4-Methyl-3-[γ-methyl-β-butenyl]-salicylsäure***[2]) $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 50 g Citrylidenmalonsäuredimethylester (Bd. II, S. 809) mit 100 g NaOH in 300 g Alkohol (Meerwein, *A.* **358**, 80). — Nadeln (mit 80%igem Alkohol). F: 166—167°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Ist mit überhitztem Wasserdampf (150°) flüchtig. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Wasser. — Gibt in Chloroformlösung mit Brom ein Dibromid (4-[γ.δ-Dibrom-δ-methyl-n-amyl]-salicylsäure oder 4-Methyl-3-[β.γ-dibrom-isoamyl]-salicylsäure) (S. 287).

3. ***4-Phenyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1), 1-Oxy-4-phenyl-hexahydrobenzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C{<}^{OH}_{CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von 1,6 g 4-Phenyl-hexahydrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 202° (Bd. IX, S. 631) mit 150 ccm 4%iger Permanganatlösung (Rassow, *A.* **282**, 148). — Amorph. Schmilzt gegen 145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, schwerer in Benzol und Wasser, fast gar nicht in Petroläther. — Wandelt sich beim Kochen mit Wasser in 4-Phenyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 646) um.

6. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_3$.

1. ***α-[7-Oxy-5.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäuren, santonige Säure und desmotroposantonige Säure*** $C_{15}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. Infolge der Anwesenheit von zwei ungleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind theoretisch zwei diastereoisomere Reihen möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend (vgl. Andreocci, *R. A. L.* [5] **8** I, 83); die Säuren der einen Reihe werden als santonige Säuren, die der anderen als desmotroposantonige Säuren bezeichnet. Bekannt sind von der Reihe der santonigen Säuren alle drei, unter a, b und c aufgeführten Formen; von der Reihe der desmotroposantonigen Säuren ist nur die unter d) aufgeführte linksdrehende Form bekannt.

[Formel: CH_3; HO-Ring mit CH_2, CH_2, CH_2; $CH\cdot CH\cdot CO_2H$; CH_3; CH_3]

a) ***Rechtsdrehende santonige Säure, d-santonige Säure,*** gewöhnlich schlechthin ***santonige Säure*** genannt („lävodesmotroposantonige Säure") $C_{15}H_{20}O_3 = HO\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Santonin (Syst. No. 2479) mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) am Rückflußkühler (Cannizzaro, Carnelutti, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **3**, 241; *B.* **12**, 1574; *G.* **12**, 393). Beim Erhitzen von Santonin mit Schwefelsäure (D: 1,5) oder sirupöser Phosphorsäure (D: 1,725) auf 100° (Bargellini, Silvestri, *G.* **39** II, 347, 349). Bei längerem Erwärmen von 1 Tl.

---

[1]) Bezifferung der p-Cumarsäure in diesem Handbuch s. S. 297.

[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S 43.

Lävodesmotroposantonin (F: 194°) (Syst. No. 2511) mit überschüssigem Zinkstaub und 40 Tln. Essigsäure auf dem Wasserbade (ANDREOCCI, BERTOLO, *R. A. L.* [5] **7 II**, 322; *G.* **28 II**, 535; *B.* **31**, 3132). Bei 12-tägigem Stehen von 100 g Chromosantonin (Syst. No. 2479), gelöst in 400 ccm konz. Salzsäure, mit 200 ccm Zinnchlorürlösung (hergestellt durch Lösen von 250 g Zinn in Salzsäure, Auffüllen der Lösung auf 500 ccm und Sättigen mit Chlorwasserstoff) im Dunkeln bei 10° (MONTEMARTINI, *G.* **32 I**, 348). Durch Zerlegung der dl-santonigen Säure (S. 321) mit Hilfe von Cinchonin (AND., ALESSANDRELLO, *R. A. L.* [5] **8 I**, 503; *G.* **29 I**, 480). — *Darst.* Man vermischt eine Lösung von 1 kg Santonin in 5 l Salzsäure (D: 1,18) mit 2,5 l einer bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorwasserstoff gesättigten $SnCl_2$-Lösung (enthaltend 1,25 kg Zinn), fügt noch 500 g Zinn hinzu, läßt 10 Tage an einem kühlen, dunklen Ort stehen und krystallisiert die gefällte santonige Säure aus Alkohol um (AND., *G.* **25 I**, 485, 522; vgl. hierzu FRANCESCONI, *B.* **36**, 2668; WEDEKIND, *B.* **36**, 3463). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Die Krystalle zeigen Triboluminescenz (AND., *G.* **29 I**, 517). F: 178—179° (CAN., CAR., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **3**, 241; *B.* **12**, 1574; *G.* **12**, 393), 179—180° (BAR., SIL.; AND., *G.* **25 I**, 486). Zersetzt sich teilweise beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck; destilliert aber unzersetzt unter 5 mm Druck zwischen 200° und 260° (CAN., CAR., *G.* **12**, 393). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in absol. Alkohol- und Äther; löslich in Soda und alkal. Erden (CAN., CAR., *G.* **12**, 393). $[\alpha]_D^{15}$: +74,65° (in Alkohol; c = 4,138) (CAN., *G.* **13**, 387 Anm.); $[\alpha]_D^{18}$: +74,9° (5,0235%ige Lösung in absol. Alkohol) (AND., *G.* **25 I**, 486); $[\alpha]_D^{20}$: +74,73° (in Alkohol; c = 6,1787), +74,61° (in Essigsäure; c = 1,5445) (CAN., CAR., *G.* **12**, 400); $[\alpha]_D^{28}$: +75,1° (in absol. Alkohol; c = 4,236) (AND., BERT., *G.* **28 II**, 536). Färbt sich nach dem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure durch einige Tropfen $FeCl_3$-Lösung violett (BERT., *G.* **29 II**, 102). Verbindet sich mit der gleichen Menge l-santoniger Säure zu racemischer santoniger Säure (AND., *G.* **23 II**, 489). Über die Bildung eines Halbracemats mit desmotroposantoniger Säure vgl. LEVI-MALVANO, MANNINO, *R. A. L.* [5] **17 II**, 492; **18 II**, 148. — Geht beim Erhitzen unterhalb 300° in ein harzartiges Anhydrisierungsprodukt über; bei 300—360° entstehen Propionsäure, ar. Dihydro-1.4-dimethyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 590), Dihydrodimethylnaphtholpropionat, kleinere Mengen 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) und 1.4-Dimethyl-naphthalin (CAN., CAR., *B.* **12**, 1574; CAN., *G.* **13**, 385). Beim Schmelzen der Säure mit Kali unter Luftabschluß werden 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 668) und Propionsäure erhalten (AND., *G.* **25 I**, 544). Wandelt sich beim Erhitzen mit 3 Tln. Bariumhydroxyd bei ca. 300° in dl-santonige Säure um (CAN., CAR., *G.* **12**, 400); beim Erhitzen mit 3 Tln. Bariumhydroxyd oberhalb 360° wird 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) gebildet (CAN., CAR., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3 **3**, 241, 242; *B.* **12**, 1575; **13**, 1516; *G.* **12**, 406). Liefert bei der Destillation über Zinkstaub 1.4-Dimethyl-naphthol-(2). 1.4-Dimethyl-naphthalin, Propylen und sehr wenig Xylol (Kp: 135—138°) (CAN., CAR., *G.* **12**, 406, 413; *B.* **13**, 1517). Wird von PCl_3 und PBr_3 nicht angegriffen; mit PCl_5 entsteht eine chlorhaltige Verbindung, die mit Wasser d-santonige Säure nicht zurückbildet (CAN., CAR., *G.* **12**, 396). Beim Kochen einer essigsauren Lösung der Säure mit wäßr. Eisenchloridlösung entsteht d-disantonige Säure (Syst. No. 1169) (AND., *G.* **25 I**, 507). Reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung unter Bildung von Benzolazosantonigsäure (Syst. No. 2143) (WEDEKIND, O. SCHMIDT, *B.* **36**, 1388; WE., *C.* **1905 I**, 1025). — Physiologische Wirkung auf Kaltblüter und Säugetiere: LO MONACO, *R. A. L.* [5] **5 I**, 410. — $NaC_{15}H_{19}O_3$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther) (CAN., CAR., *G.* **12**, 394). — $Ba(C_{15}H_{19}O_3)_2$ (bei 130°). Wenig löslich in Alkohol (CAN., CAR., *G.* **12**, 394).

Methyläther-d-santonigsäure $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Zu einer Lösung von Natrium in Methylalkohol fügt man d-santonige Säure oder ihren Äthylester und darauf Methyljodid, läßt 12 Stdn. stehen und erwärmt dann kurze Zeit unter Druck am Rückflußkühler; man verseift in beiden Fällen die entstandenen Ester mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (ANDREOCCI, *G.* **25 I**, 496). — Warzen (aus Äther + Ligroin). F: 116—117°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalicarbonaten in der Kälte. $[\alpha]_D^{27}$: +72,2° (4,6196%ige Lösung in absol. Alkohol). — Jodwasserstoffsäure spaltet beim Kochen unter Bildung von Methyljodid und d-santoniger Säure.

Äthyläther-d-santonigsäure $C_{17}H_{24}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion des Lävodesmotroposantonin-äthyläthers (Syst. No. 2511) mit Zinkstaub und Essigsäure (ANDREOCCI, BERTOLO, *G.* **28 II**, 537; *B.* **31**, 3132). Der entsprechende Äthylester entsteht durch Behandeln des Natrium-[d-santonigsäure]-äthylesters mit Äthyljodid; man verseift mit alkoh. Kalilauge (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **3**, 241; *B.* **12**, 1574; *G.* **12**, 398). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Äther + Ligroin). F: 120°; sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, wenig in Ligroin; $[\alpha]_D^{15}$: +73,1° (4%ige Lösung in Alkohol) (AND., *G.* **25 I**, 499, 500); $[\alpha]_D^{20}$: +77,87° (in Chloroform oder Benzol; c = 3,6947), +74,78 (in Alkohol; c = 3,6707) (CAN., CAR., *G.* **12**, 400). — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entstehen Äthyljodid und d-santonige Säure (AND., *G.* **25 I**, 500). — $Ba(C_{17}H_{23}O_3)_2$. In Alkohol leichter löslich als in Wasser (CAN., CAR., *G.* **12**, 399).

[d-Santonigsäure]-methylester $C_{16}H_{22}O_3 = HO \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der d-santonigen Säure mit Chlorwasserstoff (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 395). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 86° (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 493). Sehr leicht löslich in Äther (CAN., CAR.). $[\alpha]_D^{16}$: + 84,9° (4,6408°/₀ige Lösung in absol. Alkohol) (AND.).

[d-Santonigsäure]-äthylester $C_{17}H_{24}O_3 = HO \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung der d-santonigen Säure (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 395). Krystalle (aus Äther). Monoklin sphenoidisch (BRUGNATELLI, *G.* **25** I, 514; *Z. Kr.* **27**, 82; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 471). Die Krystalle zeigen beim Zerbrechen gelbgrüne Phosphorescenz (BRU., *Z. Kr.* **27**, 89; vgl. AND., *G.* **25** I, 494; *G.* **29** I, 517). F: 117° (CAN., CAR., *B.* **12**, 1574), 116—117°; löslich in Alkohol und Äther; $[\alpha]_D^{20}$: + 77,9° (in Benzol oder $CHCl_3$; c = 3,6947); $[\alpha]_D^{20}$: + 67,27° (in Essigsäure; c = 1,7189); $[\alpha]_D^{20}$: + 72,76° (in Alkohol; c = 6,876) (CAN., CAR., *G.* **12**, 400); $[\alpha]_D^{20}$: + 71° (1,3540°/₀ige Lösung in absol. Alkohol) (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 494). — Beim Erhitzen auf 360—370° destillieren Alkohol, Propionsäure und Propionsäureäthylester über, zurückbleiben ar. Dihydro-1.4-dimethyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 590) und amorphe Produkte (RIZZO, *G.* **25** II, 292). Beim Behandeln mit Brom in CCl_4 entsteht der [x-Brom-d-santonigsäure]-äthylester vom Schmelzpunkt 86° (s. u.) (AND., *G.* **25** I, 501).

Äthyläther-[d-santonigsäure]-äthylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von d-santoniger Säure oder ihrem Äthylester mit Äthyljodid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung unter Druck (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 499). Aus Natrium-[d-santonigsäure]-äthylester mit C_2H_5I in Alkohol (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 398). Beim Behandeln von Äthyläther-d-santonigsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (CAN., CAR., *G.* **12**, 399). — Nadeln. F: 31—32° (CAN., CAR.; AND.). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther (CAN., CAR.). $[\alpha]_D^{21}$: + 70,5° (4°/₀ige Lösung in absol. Alkohol) (AND.).

Benzoyl-[d-santonigsäure]-äthylester $C_{24}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von [d-Santonigsäure]-äthylester mit Benzoylchlorid (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 397). — Nadeln (aus Äther). F: 75° (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 495). Sehr leicht löslich in Äther (CAN., CAR.). $[\alpha]_D^{20}$: + 59,9° (4°/₀ige Lösung in absol. Alkohol) (AND.).

x-Brom-d-santonigsäure $C_{15}H_{19}O_3Br = HO \cdot C_{14}H_{17}Br \cdot CO_2H$. Existiert in zwei, wahrscheinlich diastereoisomeren Formen.

α) α-Form $C_{15}H_{19}O_3Br = HO \cdot C_{14}H_{17}Br \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht beim Vermischen der Lösungen von 50 g [d-Santonigsäure]-äthylester in 500 ccm CCl_4 und 29 g Brom in 100 ccm CCl_4 in der Kälte, man verseift mit wäßr. Kalilauge (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 501). Die Säure entsteht neben der β-Form (s. u.) beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Natronlauge, man trennt durch Lösen in Äther, worin die β-Form schwerer löslich ist (AND., *G.* **25** I, 503). — Täfelchen (aus Äther + Ligroin) mit ½ Mol. Äther. F: 110°; schmilzt nach dem Erstarren erst wieder bei 115—116° (AND., *G.* **25** I, 503), 116° (AND., *R. A. L.* [5] **4** I, 76). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (AND., *R. A. L.* [5] **4** I, 76; *G.* **25** I, 503). $[\alpha]_D^{15}$: + 69,7° (4°/₀ige Lösung in absol. Alkohol) (AND., *G.* **25** I, 504). — Beim Erhitzen mit Kali auf 270° entsteht eine bei 170° schmelzende Verbindung, bei 360° tritt Zerfall ein in 1.4-Dimethyl-naphthol-(2), Bromwasserstoffsäure und Propionsäure (AND., *R. A. L.* [5] **4** I, 73,74; *G.* **25** I, 547, 548). Bildet mit Alkohol und HCl den Äthylester vom Schmelzpunkt 86° zurück (AND., *G.* **25** I, 503).

Äthylester $C_{17}H_{23}O_3Br = HO \cdot C_{14}H_{17}Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Tafeln (aus Äther + Ligroin oder Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (BRUGNATELLI, *G.* **25** I, 519; *Z. Kr.* **27**, 86; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 473). F: 86° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **4** I, 76; *G.* **25** I, 502). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, weniger in Ligroin (AND., *G.* **25** I, 502). $[\alpha]_D^{15}$: + 68,2° (4°/₀ige Lösung in absol. Alkohol) (AND., *G.* **25** I, 502). — Der Ester liefert beim Verseifen mit wäßr. Kalilauge in der Kälte die α-Form, beim Kochen mit alkoh. Natronlauge dagegen entstehen die α- und β-Form der x-Brom-d-santonigsäure (AND., *R. A. L.* [5] **4** I, 76; *G.* **25** I, 502, 503).

β) β-Form $C_{15}H_{19}O_3Br = HO \cdot C_{14}H_{17}Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters der α-Form (s. o.) mit alkoh. Natronlauge, neben der α-Form (AND., *G.* **25** I, 503). — Warzen. F: 159—160°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{16}$: + 61,9° (2°/₀ige Lösung in absol. Alkohol). — Liefert beim Esterifizieren nicht den Äthylester der α-Form, sondern eine viscose, nicht krystallisierbare Substanz.

h) ***Linksdrehende santonige Säure, l-santonige Säure*** („isodesmotroposantonige Säure") $C_{15}H_{20}O_3 = HO \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Isodesmotroposantonin (F: 189°) (Syst. No. 2511) mit Zinkstaub und Essigsäure (ANDREOCCI,

G. **23** II, 488). Durch Zerlegung der dl-santonigen Säure (S. 321) mit Hilfe von Cinchonin (AND., ALESSANDRELLO, *R. A. L.* [5] **8** I, 503; *G.* **29** I, 480). — Warzen (aus Alkohol). Ist schwach triboluminescent (AND., *G.* **29** I, 517). F: 176—177° (AND., *G.* **23** II, 488). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (AND., *G.* **23** II, 488). $[\alpha]_D^{25}$ = — 74,30° (in Alkohol; c = 4,9068) (AND., *G.* **23** II, 488). Färbt sich nach dem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure durch einige Tropfen $FeCl_3$-Lösung violett (BERTOLO, *G.* **29** II, 102). Verbindet sich mit der gleichen Menge d-santoniger Säure zu racemischer santoniger Säure (AND., *G.* **23** II, 489). Über die Bildung eines Halbracemats mit desmotroposantoniger Säure vgl. LEVI-MALVANO, MANNINO, *R. A. L.* [5] **17** II, 493; **18** II, 147. — Beim Schmelzen mit Kali unter Luftabschluß werden 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 668) und Propionsäure gebildet (AND., *G.* **25** I, 544). Durch Kochen mit Eisenchloridlösung entsteht l-disantonige Säure (Syst. No. 1169) (AND., *G.* **25** I, 521). Physiologische Wirkung auf Kalt- und Warmblüter: LO MONACO, *R. A. L.* [5] **5** I, 411.

Methyläther-l-santonigsäure $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von l-santoniger Säure oder ihrem Äthylester mit Natriummethylat und CH_3I analog der Methyläther-d-santonigsäure (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **4** I, 73; *G.* **25** I, 516). Beim Behandeln des Isodesmotroposantonin-methyläthers (Syst. No. 2511) mit Zinkstaub und Essigsäure (AND.). — Warzen (aus Äther + Ligroin). F: 116—117°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalicarbonaten. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird Methyljodid und l-santonige Säure erhalten.

Äthyläther-l-santonigsäure $C_{17}H_{24}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion des Isodesmotroposantonin-äthyläthers (Syst. No. 2511) mit Zinkstaub und Essigsäure (AND., *R. A. L.* [5] **4** I, 72; *G.* **25** I, 517). Durch Verseifen des Äthyläther-[l-santonigsäure]-äthylesters mit Kalilauge (AND., *G.* **25** I, 517). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Ligroin, löslich in Alkalicarbonaten. $[\alpha]_D^{15}$: —73,3° (4%ige Lösung in absol. Alkohol). — Mit Jodwasserstoffsäure bilden sich beim Kochen Äthyljodid und l-santonige Säure.

[l-Santonigsäure]-methylester $C_{16}H_{22}O_3 = HO \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen der l-santonigen Säure mit Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 513). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 86°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin.

[l-Santonigsäure]-äthylester $C_{17}H_{24}O_3 = HO \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-santoniger Säure, Alkohol und Chlorwasserstoff (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 513). — Prismen. Monoklin sphenoidisch (BRUGNATELLI, *G.* **25** I, 514; *Z. Kr.* **27**, 82; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 473). Die Krystalle phosphorescieren beim Zerbrechen mit gelbgrünem Licht (BRU., *Z. Kr.* **27**, 89; vgl. AND., *G.* **25** I, 513; **29** I, 517). F: 116—117°; löslich in Alkohol und Äther; $[\alpha]_D^{27}$: —70,6° (1,354%ige Lösung in absol. Alkohol) (AND., *G.* **25** I, 513, 514). — Beim Behandeln mit Brom in CCl_4 entsteht der [x-Brom-l-santonigsäure]-äthylester vom Schmelzpunkt 86° (AND., *G.* **25** I, 519).

Äthyläther-[l-santonigsäure]-äthylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und einem Überschuß von Äthyljodid auf 1 Mol.-Gew. l-santonige Säure oder [l-Santonigsäure]-äthylester in absol. Alkohol (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 516). Aus Äthyläther-l-santonigsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (AND.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 31—32°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{21}$: —70,3° (4%ige Lösung in absol. Alkohol).

Benzoyl-[l-santonigsäure]-äthylester $C_{24}H_{28}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l-Santonigsäure]-äthylester und Benzoylchlorid (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 515). — Nadeln. F: 75°. Sehr leicht löslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: —59,8° (4%ige Lösung in absol. Alkohol).

x-Brom-l-santonigsäure $C_{15}H_{19}O_3Br = HO \cdot C_{14}H_{17}Br \cdot CO_2H$ (enantiostereoisomer mit der α-Form der x-Brom-d-santonigsäure). *B.* Der Äthylester entsteht aus dem [l-Santonigsäure]-äthylester, suspendiert in Chloroform, und Brom in der Kälte; man verseift mit wäßr. Kalilauge (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 519, 520). — Krystalle (aus Äther + Ligroin) mit ½ Mol. Äther. F: 110° (AND., *R. A. L.* [5] **4** I, 76), 110—111° (AND., *G.* **25** I, 520); nach dem Erstarren: 115—116° (AND., *G.* **25** I, 520), 116° (AND., *R. A. L.* [5] **4** I, 76). $[\alpha]_D^{15}$: — 69,4° (2,656%ige Lösung in absol. Alkohol) (AND., *G.* **25** I, 521).

Äthylester $C_{17}H_{23}O_3Br = HO \cdot C_{14}H_{17}Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. oben bei der Säure. — Tafeln (aus Äther + Ligroin oder aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (BRUGNATELLI, *G.* **25** I, 519; *Z. Kr.* **27**, 86; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 473). F: 86°. $[\alpha]_D^{15}$: —68,5° (4%ige Lösung in absol. Alkohol) (AND., *G.* **25** I, 519, 520).

c) ***Inaktive santonige Säure, dl-santonige Säure, racem. santonige Säure*** („isosantonige Säure") $C_{15}H_{20}O_3 = HO\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt d-santonige Säure mit 3 Tln. Bariumhydroxyd bei ca. 300°, löst die Schmelze in Wasser, fällt das überschüssige Bariumhydroxyd durch CO_2 und schlägt im Filtrate vom $BaCO_3$ dl-santonige Säure durch Salzsäure nieder (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 400). Durch Eindampfen einer alkoh. Lösung gleicher Mengen von d- und l-santoniger Säure (ANDREOCCI, *G.* **23** II, 489). Neben d-santoniger Säure bei anhaltendem Kochen von Santonin (Syst. No. 2479) mit einem Überschuß von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (CAN., CAR., *G.* **12**, 401). Durch Reduktion von racem. Desmotroposantonin (F: 198°) (Syst. No. 2511) mit Zink + Essigsäure (AND., BERTOLO, *G.* **28** II, 539; *B.* **31**, 3133). — Tafeln. F: 153—155° (CAN., CAR., *G.* **12**, 401), 153° (AND., *G.* **28** II, 540). Destilliert unter 4 mm Druck unzersetzt zwischen 150° und 160°, zersetzt sich aber teilweise beim Sieden unter gewöhnlichem Druck (CAN., CAR., *G.* **12**, 401). Löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (CAN., CAR., *G.* **12**, 401). Färbt sich nach dem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure durch einige Tropfen $FeCl_3$-Lösung violett (BERTOLO, *G.* **29** II, 102). Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin in d- und l-santonige Säure zerlegen (AND., ALESSANDRELLO, *R. A. L.* [5] **8** I, 503; *G.* **29** I, 480). — Beim Schmelzen mit Kali unter Luftabschluß werden 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 668) und Propionsäure gebildet (AND., *G.* **25** I, 544). Liefert beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd oberhalb 360° 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) (CAN., CAR., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **3**, 241; *B.* **12**, 1575; *G.* **12**, 406). Beim Destillieren über Zinkstaub entsteht 1.4-Dimethyl-naphthalin (AND., *G.* **12**, 410). Beim Kochen mit Eisenchloridlösung entsteht disantonige Säure (Syst. No. 1169) (AND., *G.* **25** I, 528). Physiologische Wirkung auf Kalt- und Warmblüter: LO MONACO, *R. A. L.* [5] **5** I, 411.

Methyläther-dl-santonigsäure $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zusammenschmelzen gleicher Teile der beiden optisch aktiven Methyläthersantonigsäuren (ANDREOCCI, *R. A. L.* [5] **4** I, 75; *G.* **25** I, 526). — Prismen (aus Äther). F: 135° bis 135,5°. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) werden Methyljodid und dl-santonige Säure erhalten.

Äthyläther-dl-santonigsäure $C_{17}H_{24}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zusammenschmelzen gleicher Teile der beiden optisch aktiven Äthyläthersantonigsäuren (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 527). Beim Kochen des Äthyläther-dl-santonigsäure-äthylesters mit alkoh. Kali (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 404). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 144—145° (AND., *R. A. L.* [5] **4** I, 75; *G.* **25** I, 527). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (CAN., CAR.), etwas schwerer in Ligroin (AND., *G.* **25** I, 527). — Wird durch kochende Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) unter Bildung von Äthyljodid und dl-santoniger Säure gespalten (AND., *G.* **25** I, 527).

dl-Santonigsäure-methylester $C_{16}H_{22}O_3 = HO\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Zusammenschmelzen gleicher Mengen der Methylester der d- und l-santonigen Säure (AND., *G.* **25** I, 523). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 110,5—111°.

dl-Santonigsäure-äthylester $C_{17}H_{24}O_3 = HO\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der dl-santonigen Säure in Alkohol (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 401). Durch Zusammenschmelzen gleicher Mengen der beiden optisch aktiven Santonigsäureäthylester (AND., *G.* **25** I, 524). — Prismen oder Täfelchen (aus Essigester oder Alkohol). Triklin pinakoidal (BRUGNATELLI, *G.* **25** I, 524; *Z. Kr.* **27**, 84; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 472). F: 125° (CAN., CAR.; AND.). Löslich in Alkohol, Äther und Essigester (AND.).

Äthyläther-dl-santonigsäure-äthylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Kaliumverbindung des dl-Santonigsäureäthylesters mit Äthyljodid (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 404). Beim Erwärmen der dl-santonigen Säure oder ihres Äthylesters mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und einem Überschuß von Äthyljodid am Rückflußkühler bis zu neutraler oder schwach saurer Reaktion (AND., *G.* **25** I, 526). Beim Zusammenschmelzen gleicher Mengen der beiden optisch aktiven Äthyläthersantonigsäureäthylester (AND.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (CAN., CAR.).

Benzoyl-dl-santonigsäure-äthylester $C_{24}H_{28}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen des dl-Santonigsäureäthylesters mit einem Überschuß von Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 403). Beim Zusammenschmelzen gleicher Mengen der beiden optisch aktiven Benzoylsantonigsäureäthylester (AND., *G.* **25** I, 525). — Nadeln. F: 89° (AND.), 90—91° (CAN., CAR.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther (CAN., CAR.).

x-Brom-dl-santonigsäure $C_{15}H_{19}O_3Br = HO\cdot C_{14}H_{17}Br\cdot CO_2H$ (Racemverbindung der beiden enantiostereoisomeren α-Formen der x-Brom-santonigsäure, S. 319 und S. 320). *B.* Durch Zusammenschmelzen gleicher Mengen der beiden optisch aktiven, bei 115—116°

schmelzenden x-Brom-santonigsäuren (S. 319 und 320) (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 528). Beim Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit kochender wäßr. Kalilauge (AND.). — Krystalle (aus Äther) ohne Krystalläther. F: 193—195°. Viel weniger löslich in Alkohol und Äther als die aktiven Komponenten.

Äthylester $C_{17}H_{23}O_3Br = HO\cdot C_{14}H_{17}Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zusammenschmelzen der beiden optisch aktiven bei 86° schmelzenden Äthylester (S. 319 und 320) (AND., *G.* **25** I, 527; *R. A. L.* [5] **4** I, 76). — Warzen. F: 104—106°. Löslich in Alkohol und Äther; löslich in wäßr. Alkalilauge.

d) ***Desmotroposantonige Säure*** $C_{15}H_{20}O_3 = HO\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (linksdrehende Form). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. Desmotroposantonin (F: 260°) (Syst. No. 2511) mit 40 Tln. 72%iger Essigsäure und überschüssigem Zinkstaub auf dem Wasserbade (ANDREOCCI, *G.* **23** II, 477; *B.* **26**, 1375; WEDEKIND, *B.* **31**, 1677). — Krystalle (aus Alkohol, Äther, Essigsäure). Monoklin sphenoidisch (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* **27**, 87; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 478). Die Krystalle phosphorescieren beim Zerbrechen mit gelbgrünem Licht (BRU.). F: 175° (AND., *G.* **23** II, 477; *B.* **26**, 1375). Löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure, fast unlöslich in Wasser; $[\alpha]_D^{18}$: $-53°$ 19′ (in Alkohol; c = 5,0035) (AND., *G.* **23** II, 477, 478). Färbt sich nach dem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure durch einige Tropfen $FeCl_3$-Lösung violett (BERTOLO, *G.* **29** II, 102). Über die Bildung eines Halbracemats mit der d- und mit der l-santonigen Säure vgl. LEVI-MALVANO, MANNINO, *R. A. L.* [5] **17** II, 492, 493; **18** II, 147, 148. — Durch Erhitzen auf 295—305° entsteht ein Gemisch von Anhydrisierungsprodukten, aus dessen in Äther löslichem Anteil bei längerem Stehen mit kalter wäßr. Sodalösung l-santonige Säure (S. 319) erhalten wird (AND., *G.* **25** I, 541, 542, 543). Beim Schmelzen mit Kali entstehen 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 668) und Propionsäure (AND., *G.* **23** II, 481; *B.* **26**, 1375; *G.* **25** I, 544; WE., *B.* **31**, 1677). Läßt sich mit Chromsäure in Eisessig zu der chinolartigen Verbindung $C_{15}H_{20}O_4$ der nebenstehenden Formel oxydieren (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 262; *G.* **37** II, 417). Beim Eintragen von Eisenchlorid in eine kochende essigsaure Lösung der Säure wird didesmotroposantonige Säure (Syst. No. 1169) gebildet (AND., *G.* **25** I, 538). Verbindet sich in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid zu Benzolazodesmotroposantonigsäure (Syst. No. 2143) (WE., O. SCHMIDT, *C. r.* **135**, 43; *B.* **36**, 1390, 1393). Physiologische Wirkung auf Kalt- und Warmblüter: LO MONACO, *R. A. L.* [5] **5** I, 411.

```
HC=C(CH3)—C<CH2>CH2
|      ||      |
OC<C(CH3)(OH)>C<CH2>CH·CH(CH3)·CO2H
```

Methylätherdesmotroposantonigsäure $C_{16}H_{22}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der entsprechende Methylester (S. 323) entsteht aus Desmotroposantonigsäure-methylester (s. u.), Natriummethylat und CH_3I; man verseift mit methylalkoholischer Natronlauge (ANDREOCCI, *G.* **23** II, 480). Beim Behandeln von Desmotroposantonin-methyläther (Syst. No. 2511) mit Zinkstaub und Essigsäure (AND., *G.* **25** I, 532). — Warzen (aus Ligroin). F: 107—108° (AND., *G.* **25** I, 532). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (AND., *G.* **23** II, 480). $[\alpha]_D^{25}$: $-49{,}3°$ (4,2748%ige Lösung in absol. Alkohol); $[\alpha]_D^{29,5}$: $-48{,}5°$ (4,3428%ige Lösung in absol. Alkohol) (AND., *G.* **25** I, 533). — Wird von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) unter Bildung von Methyljodid und desmotroposantoniger Säure gespalten (AND., *G.* **25** I, 533).

Äthylätherdesmotroposantonigsäure $C_{17}H_{24}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Desmotroposantonin-äthyläther (Syst. No. 2511) mit Zinkstaub + Eisessig (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 534; *R. A. L.* [5] **4** I, 75). Durch Einw. von Natriumäthylat und Äthyljodid auf desmotroposantonige Säure oder ihren Methylester und Verseifen des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge (AND.). — Prismen (aus Alkohol, Äther, Essigester). Triklin (BRUGNATELLI, *G.* **25** I, 535; *Z. Kr.* **27**, 88; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 479). Die Krystalle phosphorescieren beim Zerbrechen mit smaragdgrünem Licht (BRU., *Z. Kr.* **27**, 89). F: 127°; löslich in Alkohol Äther, Essigester, etwas schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser; $[\alpha]_D^{26}$: $-47{,}2°$ (4,16%ige Lösung in absol. Alkohol) (AND.). — Jodwasserstoffsäure spaltet unter Bildung von Äthyljodid und desmotroposantoniger Säure (AND.).

Benzylätherdesmotroposantonigsäure $C_{22}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine heiße Lösung von 12 g Desmotroposantonin-benzyläther (Syst. No. 2511) in 500 ccm 76%ige Essigsäure (CASTORO, *G.* **25** II, 356). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121° (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 536), 121—123° (C.). Löslich in Alkohol und Äther (AND.). $[\alpha]_D^{18}$: $-39{,}3°$ (4,0596%ige Lösung in absol. Alkohol) (AND.; vgl. C.).

Desmotroposantonigsäure-methylester $C_{16}H_{22}O_3 = HO\cdot C_{10}H_8(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf eine Lösung der desmotroposantonigen Säure in Methylalkohol (ANDREOCCI, *G.* **23** II, 479). — Warzen (aus Äther). F: 95—96° (AND., *G.* **23** II, 479). Löslich in Äther; leicht löslich in wäßr. Alkalilauge in der Kälte (AND., *G.* **23** II, 479). $[\alpha]_D^{18}$: $-41{,}8°$ (1,1688%ige Lösung in absol. Alkohol (AND., *G.* **25** I, 531).

Methylätherdesmotroposantonigsäure-methylester $C_{17}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. bei der methylätherdesmotroposantonigen Säure. — Flüssig. Kp_{30}: 300—305°; unlöslich in Alkalilauge (ANDREOCCI, *G.* **23** II, 480).

x-Brom-desmotroposantonigsäure $C_{15}H_{19}O_3Br = HO \cdot C_{14}H_{17}Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brom in CCl_4 auf Desmotroposantonigsäure-methylester unter Kühlung und Verseifen des entstandenen Esters mit konz. wäßr. Kalilauge (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 537). — Nadeln (aus Äther) mit $^1/_2$ Mol. Äther. F: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{15}$: —50,4° (4,2636%ige Lösung in absol. Alkohol).

2. ***α-[3-Oxy-5.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäuren, Hyposantoninsäure und Isohyposantoninsäure*** $C_{15}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. Infolge der Anwesenheit von drei ungleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind theoretisch vier diastereoisomere Reihen möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend. Bekannt sind nur eine linksdrehende und eine rechtsdrehende Form, die Hyposantoninsäure und die Isohyposantoninsäure, die nicht enantiostereoisomer sind, sondern verschiedenen Reihen angehören. — Zur Stellung der OH-Gruppe vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 182, 211, 212.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben) und CH_3 (unten), anelliert mit $CH_2 — CH \cdot OH — CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H — CH_2$]

a) ***Hyposantoninsäure*** $C_{15}H_{20}O_3 = HO \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Besitzt nach GRASSI-CRISTALDI (*G.* **23** I, 67) trans-Konfiguration in bezug auf die OH- und $CH(CH_3) \cdot CO_2H$-Gruppe. — *B.* Man gießt eine heiße alkoh. Lösung von Hyposantonin (Syst. No. 2464) in kochendes Barytwasser, verdünnt die klare Lösung durch ein gleiches Vol. Wasser, sättigt mit CO_2 und fällt die filtrierte Lösung durch sehr verdünnte Salzsäure (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 15). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Monoklin sphenoidisch (BUCCA, *G.* **22** I, 16; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 474). Ist triboluminescent (GU., GR.-C.). Sehr schwer löslich in Chloroform und Benzol, sehr leicht in starkem Alkohol (GU., GR.-C.). $[\alpha]_D$: —4,62° (in Alkohol; c = 4,0344) (GU., GR.-C.). — Geht beim Erhitzen für sich auf 100° oder mit Wasser oder beim Stehen mit Säuren in Isohyposantonin (Syst. No. 2464) über (GU., GR.-C.). Essigsäureanhydrid erzeugt Hyposantonin (GU., GR.-C.).

b) ***Isohyposantoninsäure*** $C_{15}H_{20}O_3 = HO \cdot C_{10}H_8(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Besitzt nach GRASSI-CRISTALDI (*G.* **23** I, 67) cis-Konfiguration in bezug auf die OH- und $CH(CH_3) \cdot CO_2H$-Gruppe. — *B.* Durch Eintragen einer heißen alkoh. Lösung von Isohyposantonin (Syst. No. 2464) in kochendes Barytwasser, Sättigen mit CO_2 und Ausfällen der Säure mit sehr verd. Salzsäure (GUCCI, GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** I, 20). — Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. $[\alpha]_D$: +71,56° (in Alkohol; c = 4,2775). Sehr unbeständig. Die Drehung nimmt bei längerem Stehen infolge Überganges in Isohyposantonin ab.

7. **1.2.2-Trimethyl-3-[3²-phenyl-äthylol-(3¹)]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Phenyl-oxyhomocampholsäure** $C_{17}H_{24}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 > C(CH_3) \cdot CO_2H$ (Ring: $H_2C — CH_2$). *B.* Aus 3-[α-Brom-benzyl]-d-campher (Bd. VII, S. 399) durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 100° in geschlossenem Gefäß oder mit alkoh. Kalilauge (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **130**, 1363), besser mit alkoh. Ammoniak (H., M., *C. r.* **133**, 79). Aus 3-Benzal-d-campher (Bd. VII, S. 407) durch Erhitzen mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 100° in geschlossenem Gefäß (H., M., *C. r.* **130**, 1363). Aus Benzoylcampholsäure (Syst. No. 1296) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam (H., WEIMANN, *C. r.* **144**, 301). — Krystallalkoholhaltige Prismen (aus Alkohol), die an der Luft verwittern; F: 217° (bei 100° getrocknet) (H., M., *C. r.* **130**, 1363); krystallisiert aus Methylalkohol in methylalkoholhaltigen Blättchen, die den Methylalkohol vollständig erst bei 130° abgeben und dann bei 200—202° schmelzen (H., W.). $[\alpha]_D$: +68,6° (in Alkohol) (H., M., *C. r.* **130**, 1363). — Liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol + HCl in geschlossenem Rohr Benzalcampholsäuremethylester (Bd. IX, S. 646) (H., M., *C. r.* **130**, 1364). Mit Benzoylchlorid entsteht 3-Benzal-campher (H., M., *C. r.* **130**, 1363).

Methylester $C_{18}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes mit CH_3I in Benzol (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **130**, 1363). — Krystalle. $[\alpha]_D$: +66,4° (in Toluol).

[4-Brom-phenyl]-oxyhomocampholsäure $C_{17}H_{23}O_3Br = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von mit HBr gesättigtem Eisessig auf 3-[4-Brom-benzal]-d-campher (Bd. VII, S. 408) und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge oder mit einer HBr-Eisessig-Lösung (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **133**, 83; **136**, 72). — F: 120° (unscharf) (H., M., *C. r.* **136**, 72). $[\alpha]_D$: +57° 3′ (in Toluol) (H., M., *C. r.* **133**, 83; **136**, 72).

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_6O_3$.

1. *2-Oxy-phenylpropiolsäure* $C_9H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot CO_2H$.

2-Methoxy-phenylpropiolsäure $C_{10}H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Methyläther-α oder β-brom-cumarsäure (S. 293) mit verd. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **39**, 423). — Nadeln (aus CS_2). F: 124—126° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in Benzol, schwer in CS_2.

2-Äthoxy-phenylpropiolsäure $C_{11}H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Äthyläther-α.β-dibrom-hydro-o-cumarsäure (S. 243) mit alkoh. Kali (FITTIG, CLAUS, *A.* **269**, 7; MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 565). — Nädelchen (aus Wasser). F: 115,5—116° (M., L.), 112—112,5° (F., C.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (F., C.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° entstehen 2-Äthoxy-phenylacetylen (Bd. VI, S. 587) und 2-Äthoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 85) (F., C.). Beim Kochen mit verd. Salzsäure erhält man 2-Äthoxy-acetophenon neben geringen Mengen Äthyläther-β-chlor-cumarsäure (S. 293) (F., C.). Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure Äthyläther-β-brom-cumarsäure (S. 293) neben einer bei 211—212,5° schmelzenden Verbindung (M., L.). — $Ca(C_{11}H_9O_3)_2 + 2H_2O$ (?). Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., C.). — $Ba(C_{11}H_9O_3)_2 + 4H_2O$ (?). Große Prismen (aus Alkohol) (F., C.).

x-Brom-2-methoxy-phenylpropiolsäure $C_{10}H_7O_3Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot C:C \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α.β-Dibrom-β-[x-brom-2-methoxy-phenyl]-propionsäure mit 50%iger Kalilauge auf 100° (PERKIN, *Soc.* **39**, 419). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 168° (Zers.). Mäßig löslich in heißem Benzol, sehr wenig in kaltem.

x-Brom-2-äthoxy-phenylpropiolsäure $C_{11}H_9O_3Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot C:C \cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von Äthyläthercumarsäure (S. 290) in Chloroform 4 At.-Gew. Brom in Chloroformlösung, dampft ein und kocht den Rückstand mit alkoh. Natron (MICHAEL, LAMB, *Am.* **36**, 577). — Nadeln (aus Toluol). F: 134—136°. Leicht löslich in Toluol, Aceton, Alkohol, Chloroform, CS_2 und CCl_4, schwer in Ligroin und Wasser.

2. *4-Oxy-phenylpropiolsäure* $C_9H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot CO_2H$.

4-Methoxy-phenylpropiolsäure $C_{10}H_8O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:C \cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Kochen des Äthylesters der α.β-Dibrom-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 247) mit alkoh. Kalilauge (REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 512). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 132° und 139°; schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in alkoholhaltigem Wasser (R.). Zeigt im Gemisch mit Anissäure liquokrystalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, *B.* **40**, 1968).

3-Nitro-4-methoxy-phenylpropiolsäure $C_{10}H_7O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C:C \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α.β-Dibrom-β-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 247) in absol. Alkohol mit konz. alkoh. Kalilauge (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 377). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 135°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_3$.

1. *2-Oxy-inden-carbonsäure-(1)*[1] $C_{10}H_8O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\C(CO_2H)\end{smallmatrix}>C \cdot OH$.

2-Oxy-inden-carbonsäure-(1)-nitril $C_{10}H_7ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\C(CN)\end{smallmatrix}>C \cdot OH$ ist desmotrop mit **2-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(1)-nitril** $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH(CN)\end{smallmatrix}>CO$, Syst. No. 1296.

2-Methoxy-inden-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Methoxy-1-cyan-inden $C_{11}H_9ON = CH_3 \cdot O \cdot C_9H_6 \cdot CN$. *B.* Aus 1-Cyan-hydrindon-(2) in Methylalkohol mit Dimethylsulfat und KOH (MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 180). Aus 1-Cyan-hydrindon-(2) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (M., T.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 88°. Kp_{25}: 195°. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure wird 1-Cyan-hydrindon-(2) zurückgebildet.

2-Äthoxy-inden-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Äthoxy-1-cyan-inden $C_{12}H_{11}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_9H_6 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Imino-1-cyan-hydrinden (Syst. No. 1296) oder aus 1-Cyan-hydrindon-(2) mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure (M., TH., *Soc.* **93**, 177, 181). Aus 1-Cyan-hydrindon-(2), alkoh. Kalilauge und C_2H_5I auf dem Wasserbade (M., TH., *Soc.* **93**, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Kp_{25}: 212°. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 1-Cyan-hydrindon-(2).

---

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

2-Benzoyloxy-inden-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Benzoyloxy-1-cyan-inden $C_{17}H_{11}O_2N$ $= C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_9H_6 \cdot CN$. *B.* Aus 1-Cyan-hydrindon-(2) in KOH mit Benzoylchlorid (M., Th., *Soc.* **93**, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°.

2. ***3-Oxy-inden-carbonsäure-(3)***[1] $C_{10}H_8O_3 = C_6H_4 \langle {C(OH)(CO_2H) \atop CH} \rangle CH$.

1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3)[1] $C_{10}H_6O_3Cl_2 = C_6H_4 \langle {C(OH)(CO_2H) \atop CCl} \rangle CCl$. *B.* Beim Lösen von 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Bd. VII, S. 386) in konz. wäßr. Alkali (Zincke, Kegel, *B.* **21**, 3382, 3549; Z., Engelhardt, *A.* **283**, 349). Aus 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalintetrahydrid (Bd. VII, S. 370) mit konz. Kalilauge und wenig Alkohol (Z., *B.* **20**, 2059; **21**, 1030 Anm. 1, 1045). Bei der Einw. von konz. Kalilauge und etwas Alkohol auf die beiden aus 2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin durch Chlorieren entstehenden Tetrachlor-oxo-naphthalindihydride (Bd. VII, S. 387) (Z., K., *B.* **21**, 1042). Beim Auflösen von 1 Tl. 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 721) in 5—6 Tln. 10%iger Natronlauge unter Kühlung (Z., *B.* **19**, 2500; Z., E., *A.* **283**, 348). Bei der Einw. von Natronlauge auf die aus 2-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure und Acetylchlorid erhältliche Verbindung $C_6H_4 \langle {CO \cdot CO \cdot O \quad CO \cdot CH_3 \atop CHCl — CCl \cdot NO \cdot OH} $ (?) (Syst. No. 1291) (Z., *A.* **295**, 5). Bei der Einw. von methylalkoh. Natron auf die aus 2-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure-methylester und Acetylchlorid erhältliche Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot NO \cdot CCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (NO und CCl durch —O— verbunden) (?) (Syst. No. 1291) (Z., *A.* **295**, 6). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). F: 99—100°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure, schwerer in Wasser (Z., E., *A.* **283**, 349). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, kann aber mit verd. Salzsäure gekocht werden (Z., *B.* **19**, 2501; Z., E., *A.* **283**, 349). Wird von Natronlauge und von Soda zersetzt (Z., E., *A.* **283**, 350). Wird in wäßr. oder essigsaurer Lösung von CrO_3 zu 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) oxydiert (Z., *B.* **20**, 1269). Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure auf 100—110° entsteht 2-Chlor-3-oxo-inden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1297) (Z., E., *A.* **283**, 350). Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung wird das Lacton $C_6H_4 \langle {C(OH)—CO \atop CCl—O} \rangle CCl_2$ (Syst. No. 2511) gebildet (Z., E., *A.* **283**, 358).

Methylester $C_{11}H_8O_3Cl_2 = HO \cdot C_9H_4Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) mit Methylalkohol und HCl (Zincke, *B.* **19**, 2501; Z., Engelhardt, *A.* **283**, 350). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol, Äther oder Benzol). F: 137—138° (Z.; Z., E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Z.). — Absorbiert in essigsaurer Lösung Chlor unter Bildung von 2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-methylester (S. 313) (Z., E., *A.* **283**, 360).

Acetat des Methylesters $C_{13}H_{10}O_4Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_9H_4Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3)-methylester und Acetylchlorid (Zincke, *B.* **19**, 2501; Z., Engelhardt, *A.* **283**, 350). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 75—76°.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_3$.

1. ***α-Oxy-δ-phenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-benzal-crotonsäure, α-Oxy-β-styryl-acrylsäure, Cinnamalglykolsäure*** $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$.

α-Sulfhydryl-β-styryl-acrylsäure, α-Mercapto-β-styryl-acrylsäure $C_{11}H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Styrylthioacetylameisensäure $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$, Syst. No. 1296.

α-Benzylmercapto-β-styryl-acrylsäure $C_{18}H_{16}O_2S = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Styrylthioacetylameisensäure (Syst. No. 1296) in Natronlauge und Benzylchlorid (Zipser, *M.* **23**, 970). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 164°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, fast unlöslich in Wasser. — $NaC_{18}H_{15}O_2S$. Lichtgelber Niederschlag.

α-Phenylsulfon-β-styryl-acrylsäure-nitril $C_{17}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfonessigsäurenitril (Bd. VI, S. 316) und Zimtaldehyd in wäßr.-alkoh. Lösung durch eine Spur von Natronlauge (Troeger, Prochnow, *J. pr.* [2] **78**, 128). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

α-[4-Brom-phenylsulfon]-β-styryl-acrylsäure-nitril $C_{17}H_{12}O_2NBrS = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Br) \cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 332), Zimtaldehyd und wenig Natronlauge in wäßr.-alkoh. Lösung (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 135). — Krystalle (aus Alkohol und Essigester). F: 176°. Schwer löslich in Alkohol.

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

a-[Naphthyl-(2)-sulfon]-*β*-styryl-acrylsäure-nitril $C_{21}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CN$. *B.* Aus *β*-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 662), Zimtaldehyd und wenig Natronlauge in wäßr.-alkoh. Lösung (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 133). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 157°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. ***[Inden-(1)-yl-(1 oder 3)]-glykolsäure***[1] $C_{11}H_{10}O_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{C}\rangle$ CH ... $C \equiv CH(OH) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_4\langle{}^{CH-CH(OH) \cdot CO_2H}_{CH}\rangle CH$.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3 = C_9H_7 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Inden-(1)-yl-(3)]-glyoxylsäure-äthylester (Syst. No. 1297) in Äther, mit Aluminiumamalgam unter zeitweiligem Wasserzusatz (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 279). — Gelbes dickes Öl. Kp_{13}: 172°. 1 Tropfen der Lösung des Esters in Eisessig gibt mit viel konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung. — Liefert mit Alkali Benzofulven-*ω*-carbonsäure (Bd. IX, S. 666).

4. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***a-Oxy-ε-phenyl-β.δ-pentadien-a-carbonsäure, a-Oxy-β-cinnamal-propionsäure, Cinnamalmilchsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion der Cinnamalbrenztraubensäure (Syst. No. 1297) in siedender alkoh. Lösung durch Natriumamalgam in Gegenwart von Eisessig (ERLENMEYER, *B.* **37**, 1320; vgl. auch BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 182). — Gelbliche Nädelchen (aus Benzol). F: 145° (E.). — Spaltet beim Kochen mit Natronlauge Zimtaldehyd ab (E.). Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure *δ*-Benzal-lävulinsäure (Syst. No. 1296) (E.). Liefert bei der Einw. von Jod auf die Lösung des Natriumsalzes das Lacton der *β*-Jod-*a.γ*-dioxy-*ε*-phenyl-*δ*-penten-*a*-carbonsäure (Syst. No. 2511) (B.). — **Natriumsalz.** In Wasser sehr wenig löslich.

2. ***[1 oder 3-Methyl-inden-(1)-yl-(3 oder 1)]-glykolsäure***[1] $C_{12}H_{12}O_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CH-CH(OH) \cdot CO_2H}_{C(CH_3)}\rangle CH$ oder $C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)}_{C \equiv CH(OH) \cdot CO_2H}\rangle CH$.

Methylester $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_9H_6 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der [1-Methyl-inden-(1)-yl-(3)]-glyoxylsäure (Syst. No. 1297) in Äther mit Aluminiumamalgam unter zeitweiligem Wasserzusatz (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 288). — Dickflüssiges schwach gelbes Öl. Alkoh. Kali färbt die Lösung des Esters kirschrot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und grüner Fluorescenz.

3. ***4 oder 5-Oxy-2.3-benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7)***[2] $C_{12}H_{12}O_3$ = [Benzolring] HO·HC—CH$_2$—CH—CH—CH·CO$_2$H oder [Benzolring] H_2C—CH(OH)—CH—CH—CH·CO$_2$H.

5-Brom-4-oxy- oder 4-Brom-5-oxy-2.3-benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) $C_{12}H_{11}O_3Br = HO \cdot C_{11}H_8Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von 4.5-Dibrom-2.3-benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) (Bd. IX, S. 645) in siedendes Wasser, neben 4.5-Dioxy-2.3-benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) (S. 442) (BUCHNER, HEDIGER, *B.* **36**, 3507). — Nadeln (aus Äther). F: 170—173° (Zers.).

5. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H_2(C_9H_{15})(CH_3) \cdot CO_2H$.

Zur Konstitution vgl. EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* **85**, 1242. — *V.* Bildet den fast einzigen Bestandteil des Harzes in den Stämmen alter Bäume von Podocarpus cupressina var. imbricata Blume (Java) (OUDEMANS, *A.* **170**, 214). — *Darst.* Das Harz wird mit 93%/₀igem Alkohol ausgezogen und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, daß sie sich nicht trübt; die nach einigen Stunden ausgeschiedene Säure wird wiederholt aus verd. Alkohol umkrystallisiert; schließlich reinigt man sie durch Überführung in das Natriumsalz (O., *A.* **170**, 216). — Täfelchen (aus schwach alkoh. Lösung). Rhombisch (VOGELSANG, *A.* **170**, 217). F: 187—188°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Äther und Eisessig; $[a]_D^{15}$: + 136° (O., *A.* **170**, 218). Drehungsvermögen der Lösungen in wäßr. Ammoniak,

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

[2]) Bezifferung des Norcarans in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 70.

Natronlauge und Kalilauge: O., *B.* **4**, 169. Säurezahl und Verseifungszahl: TSCHIRCH, NIEDERSTADT, *Ar.* **239**, 154. — Podocarpinsäure gibt bei langsamem Erhitzen auf Temperaturen über 330° als Hauptprodukt Hydrocarpol (Bd. VI, S. 670), daneben werden erhalten: CO, CO_2, Wasser, Methan, geringe Mengen Methanthrol (Bd. VI, S. 708) und andere Produkte (O., *A.* **170**, 271). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) ein Gemisch von Nitro- und Dinitropodocarpinsäure (O., *A.* **170**, 224). Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Methanthren (Bd. V, S. 675) (O., *A.* **170**, 243). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes werden Carpen (Bd. V, S. 123), p-Kresol, Hydrocarpol und Methanthrol gebildet (O., *A.* **170**, 249). — Salze: O., *A.* **170**, 219. $NH_4C_{17}H_{21}O_3 + C_{17}H_{22}O_3 + H_2O$. Körnig. Sehr schwer löslich. Verliert bei 100° alles Ammoniak. — $NaC_{17}H_{21}O_3 + 7H_2O$. Nadeln. Löslich in 3 Tln. Wasser von 21°. — $KC_{17}H_{21}O_3 + 3H_2O$. — $KC_{17}H_{21}O_3 + 4H_2O$. — $Cu(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 10H_2O$. — $CuC_{17}H_{20}O_3 + xH_2O$. — $AgC_{17}H_{21}O_3 + 2^1/_2H_2O$. — $Ca(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 5H_2O$. — $Ba(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 8H_2O$. — $Ba(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 9H_2O$. — $Ba(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 15H_2O$. — $BaC_{17}H_{20}O_3 + 8H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 2C_{17}H_{22}O_3 + 10H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 4H_2O$. — $PbC_{17}H_{20}O_3 + H_2O$.

Acetylpodocarpinsäure $C_{19}H_{24}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{16}H_{20}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Podocarpinsäure mit Acetylchlorid (OUDEMANS, *A.* **170**, 238). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Erweicht bei 100°, ist aber erst bei 152° ganz geschmolzen.

Podocarpinsäure-methylester $C_{18}H_{24}O_3 = HO\cdot C_{16}H_{20}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3I (OUDEMANS, *A.* **170**, 223). — Körner (aus Alkohol). F: 174°.

Podocarpinsäure-äthylester $C_{19}H_{26}O_3 = HO\cdot C_{16}H_{20}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Wie beim Methylester. — Nadeln. F: 143—146°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform (OUDEMANS, *A.* **170**, 223).

Äthylätherbrompodocarpinsäure $C_{19}H_{25}O_3Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_{16}H_{19}Br\cdot CO_2H$. *B.* Man mischt eine Lösung von Podocarpinsäure in alkoholhaltigem Äther mit einer Lösung von Brom in alkoholhaltigem Äther und läßt das Lösungsmittel freiwillig verdunsten (OUDEMANS, *A.* **170**, 236). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol; die alkoholhaltige Verbindung schmilzt oberhalb 80° zu einer dicken Flüssigkeit, die auf dem Wasserbade den Alkohol abgibt und fest wird. Die alkoholfreie Verbindung bildet ein Krystallpulver, das bei 158° schmilzt. Löslich in Alkohol und Chloroform. Löst sich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten.

Nitropodocarpinsäure $C_{17}H_{21}O_5N = HO\cdot C_{16}H_{19}(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man digeriert Podocarpinsäure längere Zeit mit einem Gemisch aus 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,34) und 5—6 Tln. Wasser (OUDEMANS, *A.* **170**, 225, 226). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. Unlöslich in Wasser und CS_2, schwer löslich in kaltem, besser in siedendem Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — $(NH_4)_2C_{17}H_{19}O_5N + 4H_2O$. Granatrote Krystalle. Wird von Wasser unter Abscheidung freier Säure zersetzt. — $Na_2C_{17}H_{19}O_5N + 9H_2O$. Zinnoberrote Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2C_{17}H_{19}O_5N + 5^1/_2H_2O$. Rote Nadeln mit grünem Metallreflex. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $CaC_{17}H_{19}O_5N + 4H_2O$. Orangerote Nadeln. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{20}O_5N)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — $BaC_{17}H_{19}O_5N + 3H_2O$. Kaffeebraune kugelige Aggregate. — $BaC_{17}H_{19}O_5N + 7H_2O$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Dinitropodocarpinsäure $C_{17}H_{20}O_7N_2 = HO\cdot C_{16}H_{18}(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Podocarpinsäure-sulfonsäure (Syst. No. 1588) mit verd. Salpetersäure (OUDEMANS, *A.* **170**, 225, 229). Entsteht neben Nitropodocarpinsäure beim Nitrieren von Podocarpinsäure mit Salpetersäure (D: 1,2) bei 70° (O.). — Blaßgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 203°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, ziemlich löslich in Alkohol. Färbt sich am Sonnenlicht braun. — $K_2C_{17}H_{18}O_7N_2 + 5H_2O$. Dunkelcarminrot mit grünem Metallreflex. Sehr löslich in Wasser. — $Ag_2C_{17}H_{18}O_7N_2 + 4H_2O$. Orangefarbene Flocken. — $BaC_{17}H_{18}O_7N_2 + 4H_2O$. Braunrote Blätter. Kaum löslich in Wasser und Alkohol.

6. Anacardsäure $C_{22}H_{32}O_3 = HO\cdot C_{21}H_{30}\cdot CO_2H$. *V.* In den Anacardiumfrüchten (von Anacardium occidentale L.) (STAEDELER, *A.* **63**, 137; RUHEMANN, SKINNER, *B.* **20**, 1861). — *Darst.* Die von den Kernen befreiten, zerquetschten Nüsse werden mit Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasser gewaschen; man löst ihn dann in 15—20 Tln. Alkohol und digeriert die Lösung mit frischgefälltem Bleihydroxyd; dadurch wird nur Anacardsäure gefällt, während das beigemengte flüssige Cardol (Syst. No. 4865) gelöst bleibt; das ausgefällte Bleisalz wird durch H_2SO_4 zersetzt (St.). — Krystallinisch. F: 26°; leicht löslich in Alkohol und Äther (St.). — $AgC_{22}H_{31}O_3$. Weißer, ziemlich beständiger Niederschlag (R., Sk.). — $MgC_{22}H_{30}O_3 + H_2O$ (R., Sk.). — $CaC_{22}H_{30}O_3 + 2H_2O$ (R., Sk.). — $BaC_{22}H_{30}O_3 + H_2O$ (R., Sk.). — $PbC_{22}H_{30}O_3$ (R., Sk.).

Methylester $C_{23}H_{34}O_3 = HO\cdot C_{21}H_{30}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3I (RUHEMANN, SKINNER, *B.* **20**, 1863). — Bleibt bei —10° flüssig. Nicht destillierbar.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. ***2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Oxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf Natrium-β-naphtholat bei 120—145° unter Druck (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2701; SCHMITT, D. R. P. 31240; *Frdl.* 1, 235; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38052; *Frdl.* 1, 236; vgl. SCHAEFFER, *A.* **152**, 292); über das hierbei anzunehmende Zwischenprodukt vgl. TIJMSTRA Bz., EGGINK, *B.* **39**, 14, sowie die bei Salicylsäure (S. 45) über den analogen Gegenstand angeführte Literatur. Durcb Leiten von CO_2 in eine über Natrium siedende Lösung von β-Naphthol in Toluol (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 241). Durcb Leiten von CO_2 über das beim Verschmelzen von β-naphthalinsulfonsaurem Alkali mit Ätzalkali resultierende Gemenge von Alkali-β-naphtholat und Alkalisulfit (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 138563; *C.* **1903** I, 372). Neben Dioxy-dinaphtbyl (?) (Bd. VI, S. 1053) und β-Naphthol, bei vorsichtigem Schmelzen von 1 Tl. 2-Oxy-naphtbaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) mit 6 Tln. Ätzkali; man übersättigt die wäßr. Lösung der Schmelze mit HCl und bebandelt den Niederschlag mit Sodalösung, wodurch nur 2-Oxy-naphtboesäure-(1) in Lösung gebt (KAUFFMANN, *B.* **15**, 806). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 156—157°; bei langsamen Erhitzen beginnt scbon bei 124—128° regelmäßig CO_2 zu entweichen (SCHMITT, B., *B.* **20**, 2701). Sehr schwer löslicb in Wasser, sehr leicht in absol. Alkobol (K., *B.* **15**, 806), leicbt in Äther, Benzol, Chloroform und niedrig siedendem Ligroin (T. Bz., EG.). — 2-Oxy-naphthoesäure-(1) zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und β-Napbthol (K., *B.* **15**, 806). Beim Behandeln der Lösung in absol. Alkohol mit Natrium entstehen o-Phenylen-essigsäure-β-propionsäure (Bd. IX, S. 883), β-Naphthol, ac.Tetrahydro-β-naphthol (Bd. VI, S. 579) und wenig ar. Tetrahydro-β-naphtbol (Bd. VI, S. 579) (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 270). Beim Vermischen von 2-Oxy-naphtboesäure-(1) mit $1^1/_2$ Tln. PCl_5 entstebt Pbospborsäure-[1-chlorformyl-napbthyl-(2)-ester]-dichlorid $Cl_2OP \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$ (S. 329) (RABE, *B.* **22**, 392). Erhitzt man 2-Oxy-naphthoesäure-(1) mit 3 Mol.-Gew. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 180—190° und setzt das Produkt der Luftfeucbtigkeit aus, so erhält man 2-Chlor-naphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 651) (R., *B.* **22**, 394). 2-Oxy-naphthoesäure-(1) zerfällt bei längerem Kocben mit Wasser quantitativ in CO_2 und β-Naphthol (K., *B.* **15**, 807). Auch beim Erhitzen mit Disulfitlösung am Rückflußkühler entsteht β-Naphthol (BUCHERER, *C.* **1902** II, 990). Die CO_2-Abspaltung tritt ebenfalls beim Umkrystallisieren der Säure aus Alkohol oberhalb 40° ein (SCHMITT, B., *B.* **20**, 2701). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid blau (K., *B.* **15**, 806), dunkelblau (T. Bz., EG., *B.* **39**, 15) gefärbt. Läßt sicb durcb Metbylalkobol und HCl nur unvollständig verestern (V. MEYER, *B.* **28**, 189). Beim Stebenlassen des Natriumsalzes der 2-Oxy-napbthoesäure-(1) mit Methyljodid oder Äthyljodid wird 2-Oxynaphthoesäure-(1)-methylester bezw. -ätbylester gebildet (SCHMITT, B., *B.* **20**, 2702). Bei der Einw. von 4 Mol.-Gew. Dimethylsulfat auf die natronalkalische Lösung der 2-Oxy-naphthoesäure-(1) entsteht 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)-methylester neben etwas 2-Methoxy-naphthoesäure-(1) (WERNER, SEYBOLD, *B.* **37**, 3661). 2-Oxy-naphthoesäure-(1) gibt bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid Dinaphthopyron der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2473) (v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1641; vgl. FOSSE, *C. r.* **138**, 1052, 1053; *A. ch.* [8] **2**, 268). Reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in verd. alkal. Lösung unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Benzolazo-β-naphtbol (Syst. No. 2120) (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **20**, 1275).

$NH_4C_{11}H_7O_3$. Gelbe Nadeln. Ziemlich scbwer löslicb in kaltem Wasser (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2702). — $AgC_{11}H_7O_3$. Amorpber Niederschlag (KAUFFMANN, *B.* **15**, 807). — $Ca(C_{11}H_7O_3)_2$ (SCH., B.). — $Ba(C_{11}H_7O_3)_2$ (SCH., B.).

2-Methoxy-naphthoesäure-(1) $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von CO_2 in die äther. Suspension der Magnesiumverbindung aus 1-Brom-naphthol-(2)-metbyläther (BODROUX, *C. r.* **136**, 617; *Bl.* [3] **31**, 32). Bei der Oxydation von 2-Methoxy-naphthaldebyd-(1) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 311). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 176° (R.) unter Zersetzung (B.). Löslicb in Äther, Benzol, Chloroform, CS_2 und Acetou, unlöslicb in Ligroin (B.). — Spaltet beim Erbitzen bis zum Schmelzen CO_2 ab (B.). Wird durch konz. Bromwasserstoffsäure bei 100° rascb gespalten (B.).

2-Äthoxy-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durcb Einleiten von CO_2 in die äther. Suspension der Magnesiumverbindung aus 1-Brom-naphthol-(2)-ätbyläther (BODROUX, *C. r.* **136**, 618; *Bl.* [3] **31**, 33). — Blättchen (aus verd. Alkobol). F: 142°. Löslich in Ätber, Benzol, Chloroform, Aceton und CS_2, unlöslich in Ligroin. — Beginnt bei 160°, sich zu zersetzen. Wird durcb konz. Bromwasserstoffsäure bei 100° rascb zersetzt.

2-Propyloxy-naphthoesäure-(1) $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von CO_2 in die äther. Suspension der Magnesiumverbindung aus 1-Brom-naphthol-(2)-propyläther (BODROUX, *C. r.* **136**. 618; *Bl.* [3] **31**, 33). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 79°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform, CS_2 und Aceton, unlöslich in Ligroin. — Beginnt bei 145°, sich zu zersetzen. Wird durch konz. Bromwasserstoffsäure bei 100° rasch zersetzt.

Phosphorsäure-mono-[1-carboxy-naphthyl-(2)-ester], Mono-[1-carboxy-naphthyl-(2)]-phosphorsäure $C_{11}H_9O_6P = (HO)_2OP \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phosphorsäure-[1-chlorformyl-naphthyl-(2)-ester]-dichlorid (s. u.) bei der Einw. von Wasser (Luftfeuchtigkeit) (RABE, *B.* **22**, 392). — Nadelbüschel (aus Aceton + Benzol). F: 156°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Spaltet sich mit Wasser, namentlich beim Kochen, rasch in Phosphorsäure, β-Naphthol und CO_2. — $Ag_3C_{11}H_6O_6P$.

Phosphorsäure-diäthylester-[1-carboxy-naphthyl-(2)-ester], Diäthyl-[1-carboxy-naphthyl-(2)]-phosphat $C_{15}H_{17}O_6P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verdunsten einer absol.-alkoh. Lösung von Phosphorsäure-[1-chlorformyl-naphthyl-(2)-ester]-dichlorid an der Luft (RABE, *B.* **22**, 393). — Rhomboedrische Krystalle (aus Alkohol). F: 113°. — $AgC_{15}H_{16}O_6P$. Prismen.

2-Oxy-naphthoesäure-(1)-methylester $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Stehenlassen des Natriumsalzes der 2-Oxy-naphthoesäure-(1) mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2702). Durch Behandeln von 2-Oxy-naphthoesäure-(1) mit Thionylchlorid und Lösen des entstandenen Chlorids in Methylalkohol (H. MEYER, *M.* **22**, 790). — F: 76° (SCH., B.), 77° (H. M., *M.* **22**, 790), 80° (TIJMSTRA BZ., EGGINK, *B.* **39**, 16). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 613. — Zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° unter Bildung von carbamidsaurem Ammonium und β-Naphthol (H. M., *M.* **27**, 40). Gibt mit Hydroxylamin in Natronlauge 2-Oxy-naphthhydroxamsäure-(1) (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1277).

2-Methoxy-naphtoesäure-(1)-methylester $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben wenig 2-Methoxy-naphthoesäure-(1) beim Schütteln einer Lösung von 10 g 2-Oxy-naphthoesäure-(1) in 2 Mol.-Gew. NaOH enthaltender n-Natronlauge mit 4 Mol.-Gew. Dimethylsulfat (WERNER, SEYBOLD, *B.* **37**, 3661). — Krystalle (aus Alkohol durch Wasser). F: 52°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin.

2-Oxy-naphthoesäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Stehen des Natriumsalzes der 2-Oxy-naphthoesäure-(1) mit Äthyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2702). — F: 55°. Ist gegen NH_3 indifferent (HANTZSCH, *B.* **40**, 3800).

Phosphorsäure-[1-chlorformyl-naphthyl-(2)-ester]-dichlorid, [1-Chlorformyl-naphthyl-(2)]-phosphorsäure-dichlorid $C_{11}H_6O_3Cl_3P = Cl_2OP \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. *B.* Beim Vermischen von 1 Tl. 2-Oxy-naphthoesäure-(1) mit $1^1/_2$ Tln. PCl_5 (RABE, *B.* **22**, 392). — Nadeln (aus Ligroin). F: 38°. — Wird von Wasser in Phosphorsäure-mono-[1-carboxy-naphthyl-(2)-ester] (s. o.) übergeführt.

2-Oxy-naphthhydroxamsäure-(1) $C_{11}H_9O_3N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(OH){:}N \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. einer stark alkal. gemachten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf 2-Oxy-naphthoesäure-(1)-methylester (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1277). — Amorph. Schmilzt unter Zersetzung bei 178°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

2-Sulfhydryl-naphthoesäure-(1), 2-Mercapto-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_2S = HS \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Cyan-naphthalin-sulfinsäure-(2) (Syst. No. 1513) durch saure Reduktionsmittel (Höchster Farbw. D. R. P. 216269; *C.* **1909 II**, 1951). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellbraun.

2. ***4-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 4-Oxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

4-Methoxy-naphthoesäure-(1) $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* 4-Methoxy-naphthoesäure-(1)-amid (S. 330) entsteht durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Methyl-α-naphthyl-äther und Carbamidsäurechlorid in CS_2 (GATTERMANN, HESS, *A.* **244**. 61, 72; vgl. GA., *B.* **32**, 1117) oder durch gleichzeitiges Einleiten von Cyansäuredämpfen und Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Methyl-α-naphthyl-äther und $AlCl_3$ in CS_2 (GA., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1193, 1199); man verseift das Amid durch längeres Kochen mit alkoh. Kali (GA., H., *A.* **244**, 73) oder durch Einw. von Natriumnitrit auf die siedende Lösung in verd. Schwefelsäure (GA., *B.* **32**, 1118). Durch Oxydation von 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)

(Bd. VIII, S. 147) mit $KMnO_4$ (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 308; GA., *A.* **357**, 365). Bei der Oxydation von Methyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (Bd. VIII, S. 148) mit $KMnO_4$ (GA., EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1208). Bei der Oxydation von Propyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (Bd. VIII, S. 152) mit $KMnO_4$ (ROU., *Bl.* [3] **17**, 309). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (GA., H.), 230° (ROU.).

4-Äthoxy-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1)-amid (s. u.) entsteht durch Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Äthyl-α-naphthyl-äther und Carbamidsäurechlorid in CS_2 (GATTERMANN, HESS, *A.* **244**, 61, 73; vgl. GA., *B.* **32**, 1117) oder durch gleichzeitiges Einleiten von Cyansäuredämpfen und Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Äthyl-α-naphthyl-äther und $AlCl_3$ in CS_2 (GA., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1193, 1199); man verseift das Amid durch Kochen mit alkoh. Kali (GA., H.) oder durch Einw. von Natriumnitrit auf die siedende Lösung in verd. Schwefelsäure (GA., *B.* **32**, 1118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (GA., H.). — $NaC_{13}H_{11}O_3 + 3H_2O$. Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (GA., H.). — $Ca(C_{13}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (GA., H.).

4-Methoxy-naphthoesäure-(1)-amid $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. bei 4-Methoxy-naphthoesäure-(1). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (GATTERMANN, HESS, *A.* **244**, 73). Fast unlöslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol (GA., H.). Physiologische Wirkung: NEBELTHAU, *A. Pth.* **36**, 459.

4-Äthoxy-naphthoesäure-(1)-amid $C_{13}H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. bei 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1). — Nadeln (aus Alkohol). F: 244° (GATTERMANN, HESS, *A.* **244**, 73).

3. ***5-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 5-Oxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ [1]. *B.* Entsteht durch Eintragen von Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1585a) in geschmolzenes Ätzkali (BATTERSHALL, *A.* **168**, 121; STUMPF, *A.* **188**, 4). Durch Versetzen der salzsauren Lösung von 5-Amino-naphthoesäure-(1) mit einer salzsauren Lösung von diazotiertem p-Nitranilin und Aufkochen der klar gewordenen Lösung unter Zusatz von etwas Harnstoff (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* **1899** I, 289). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 234—237° (B.). Sublimierbar (B.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol (B.), leicht in Äther und Eisessig (F., H., SP.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schmutzigvioletten Niederschlag (B.). — Zerfällt beim Destillieren mit Kalk in CO_2 und α-Naphthol (ST.). — Die Salze der Erden scheinen sich an der Luft zu oxydieren (B.). — Der Äthylester schmilzt bei 73° (F., H., SP.).

4. ***6-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 6-Oxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ [2]. *B.* Entsteht beim Schmelzen von Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1585a) (F: 182—185°) mit Ätzkali (STUMPF, *A.* **188**, 8). — Nadeln (aus Wasser). F: 187°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schokoladefarbigen Niederschlag. — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und β-Naphthol.

5. ***7-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 7-Oxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ [3]. *B.* Entsteht beim Schmelzen von Naphthoesäure-(1)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1585a) mit Ätzkali (STUMPF, *A.* **188**, 6). — Nadeln (aus Wasser), Drusen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 245—247°. Leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber beim Erwärmen entsteht ein rotbrauner Niederschlag. — Zerfällt beim Destillieren mit Kalk in CO_2 und β-Naphthol.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigen ROYLE, SCHEDLER (*Soc.* **123**, 1642, 1647), daß die von FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 219° und die von BATTERSHALL und von STUMPF beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 234—237° identisch und als 5-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (Schmelzpunkt der reinen Säure 235—236°) zu formulieren sind.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigen ROYLE, SCHEDLER (*Soc.* **123**, 1642, 1646), daß die von STUMPF erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 187° unreine 6-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) war, und daß die Säure in reinem Zustand bei 208—209° schmilzt.

[3]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigen ROYLE, SCHEDLER (*Soc.* **123**, 1642, 1646), daß die von STUMPF erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 245—247° unreine 7-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) war, und daß die Säure in reinem Zustand bei 253—254° schmilzt.

6. ***8-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Oxy-naphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2466) wird erhalten, wenn man eine Lösung der 8-Amino-naphthoesäure-(1) in verd. Alkalilauge mit Kaliumnitrit versetzt, unter Eiskühlung verd. Schwefelsäure hinzufügt und die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade erwärmt; zur Gewinnung der Säure kocht man das Lacton mit verd. Alkalilauge und säuert die Lösung mit Salzsäure an (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 278). — Nadeln (aus Äther). F: 169°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther. — $Ca(C_{11}H_7O_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag.

O—CO

x-Chlor-8-oxy-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_3Cl = HO\cdot C_{10}H_5Cl\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2466) entsteht beim Einleiten von Chlor in die mit etwas Jod versetzte Lösung des Lactons der 8-Oxy-naphthoesäure-(1) in CS_2; man erhitzt es mit verd. Natronlauge und säuert mit Salzsäure an (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 280). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Aufblähen bei 190—191°. — $CaC_{11}H_5O_3Cl$. Graugrüner Niederschlag.

x-Nitro-8-oxy-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_5N = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2466) entsteht bei gelindem Erwärmen des Lactons der 8-Oxy-naphthoesäure-(1) mit Salpetersäure (D: 1,42) und etwas roter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade; man löst es in Natronlauge und säuert mit Salzsäure an (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 281). — Rhombische Tafeln. — Geht beim Erhitzen in das Lacton über. — $CaC_{11}H_5O_5N + 5^1/_2H_2O$. Gelbrote Nadeln.

8-Sulfhydryl-naphthoesäure-(1), 8-Mercapto-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_8O_2S = HS\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Cyan-naphthalin-sulfinsäure-(8) (Syst. No. 1513) durch saure Reduktionsmittel (Höchster Farbw., D. R. P. 216269; *C.* **1909** II, 1951). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelbraun.

S-[8-Carboxy-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure, [S-Naphthyl-(1)-thioglykolsäure]-peri-carbonsäure, [8-Sulfhydryl-naphthoesäure-(1)]-S-essigsäure $C_{13}H_{10}O_4S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 8-Amino-naphthalin-carbonsäure-(1), behandelt mit Kaliumxanthogenat und Soda und erhitzt darauf mit Chloressigsäure und Natronlauge (Höchster Farbw.; D. R. P. 198050; *C.* **1908** I, 1815). — Blättchen (aus Wasser). Sintert bei 170° und schmilzt bei 175—176°. — Bei der Alkalischmelze entsteht eine Carbonsäure, die beim Kochen mit Wasser CO_2 abspaltet und in eine mit Wasserdampf schwer flüchtige Verbindung übergeht, die mit Oxydationsmitteln einen blauen Farbstoff liefert.

7. ***1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Man leitet CO_2 über ein Gemisch von α-Naphthol und Natrium bei Wasserbadtemperatur (ELLER, *A.* **152**, 277; SCHAEFFER, *A.* **152**, 291). Man behandelt die trocknen Alkalisalze des α-Naphthols mit Kohlendioxyd und erhitzt das entstandene naphthylkohlensaure Salz im Autoklaven auf 120—140° (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2699; SCHM., D. R. P. 31240; *Frdl.* **1**, 235; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 38052; *Frdl.* **1**, 236). Beim Leiten von CO_2 in eine über Natrium siedende Lösung von α-Naphthol in Toluol (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 241). Beim Leiten von CO_2 über das beim Verschmelzen von α-naphthalinsulfonsaurem Alkali mit Ätzalkali resultierende Gemenge von Alkali-α-naphtholat und Alkalisulfit (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 138563; *C.* **1903** I, 372). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 185—186° (SCHAE.), 186—188° (ELLER), 191—192° (R. ANSCHÜTZ, WEBER, RUNKEL, *A.* **346**, 361). Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heißem, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (ELLER; SCHAE.). Die wäßr. Lösung wird von $FeCl_3$ blau mit einem Stich ins Grüne gefärbt (SCHM., BUR., *B.* **20**, 2699). — Wird auch bei langem Kochen mit Wasser nur in geringem Betrage in CO_2 und α-Naphthol gespalten (SCHM., BUR., *B.* **20**, 2699). Bei der Einw. von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 1-Oxy-naphthoesäure-(2) entsteht 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid (S. 332) (R. AN., WE., RU.). Mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 erhält man Phosphorsäure-[2-chlorformyl-naphthyl-(1)-ester]-tetrachlorid (vgl. S. 333) (WOLFFENSTEIN, *B.* **20**, 1966; **21**, 1186; L. ANSCHÜTZ, Privatmitteilung). 1-Oxy-naphthoesäure-(2) gibt mit salpetriger Säure unter Abspaltung von CO_2 Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 715) (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **20**, 1275; REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **26**, 1280). Mit Salpetersäure entsteht 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **20**, 1275). 1-Oxy-naphthoesäure-(2) liefert bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid das Dinaphthopyron der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2473) (v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1641). Beim Erhitzen mit Disulfitlösung am Rückflußkühler entsteht α-Naphthol (BUCHERER, *C.* **1902** II, 990). 1-Oxy-naphthoesäure-(2) gibt mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure den 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester, mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure den entsprechenden Äthylester (SCHM., BUR., *B.* **20**, 2700). Das Silbersalz der 1-Oxy-naphthoesäure-(2) gibt mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf

—O— —CO—

dem Wasserbade 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3365). 1-Oxy-naphthoesäure-(2) kondensiert sich mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu einer Leukoverbindung, die sich zu einem chromierte Wolle blau anfärbenden Diphenylnaphthylmethan-Farbstoff (Chromblau, vgl. *Schultz, Tab.* No. 567) oxydieren läßt (BAYER & Co. D. R. P. 58483; *Frdl.* **3**, 122). 1-Oxy-naphthoesäure-(2) gibt in alkal. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid 4-Benzolazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 2143) (NIE., GUI.; GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3610), mit 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) (GRAND., *B.* **39**, 3609). Mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthalindiazoniumchlorid erhält man 4-α-Naphthalinazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 2143) (BISCHOFF, *B.* **23**, 1910). — Verwendung von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) zur Darstellung von Azofarbstoffen: NIETZKI, D. R. P. 44170, 46203; *Frdl.* **2**, 323, 324; Höchster Farbw., D. R. P. 48357; *Frdl.* **2**, 325.

Salze: SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2699. $NH_4C_{11}H_7O_3$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser. — $NaC_{11}H_7O_3$. Blättchen (aus 90%igem Alkohol). — $NaC_{11}H_7O_3 + 3H_2O$. Große perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). — $Ca(C_{11}H_7O_3)_2$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schwer löslich. — $Ba(C_{11}H_7O_3)_2$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schwer löslich.

1-Methoxy-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester mit CH_3I und Kalilauge in Methylalkohol, destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum und verseift den bei 223—225° unter 60 mm übergebenden Methoxynaphthoesäuremethylester mit wäßr. Kalilauge (HÜBNER, *M.* **15**, 735). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. — Bei der Destillation des Kalisalzes im Wasserstoffstrome entstehen α-Naphthol und Methyl-α-naphthyl-äther. — $AgC_{12}H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser). — $Ca(C_{12}H_9O_3)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

1-Acetoxy-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. F: 158° (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2700).

Phosphorsäure-mono-[2-carboxy-naphthyl-(1)-ester], Mono-[2-carboxy-naphthyl-(1)]-phosphorsäure $C_{11}H_9O_6P = (HO)_2OP \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Phosphorsäure-[2-chlorformyl-naphthyl-(1)-ester]-tetrachlorid (vgl. S. 333) an der Luft auf 90° oder bei mehrwöchigem Stehen derselben Verbindung über Wasser (WOLFFENSTEIN, *B.* **21**, 1186). — Nadeln (aus Aceton + Benzol). Sehr leicht löslich in Aceton, bedeutend schwerer in Benzol. Ist in trocknem Zustande beständig, zersetzt sich aber in wäßriger Lösung schon nach einer Stunde in 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Phosphorsäure. — $Ag_3C_{11}H_6O_6P$. Niederschlag. — $Pb_3(C_{11}H_6O_6P)_2$. Niederschlag.

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2), Methylalkohol und Schwefelsäure (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2700). — Tafeln. F: 78° (SCH., B.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 612. — Gibt mit Hydroxylamin in verd. Natronlauge 1-Oxy-naphthhydroxamsäure-(2) (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1276).

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{13}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2), Alkohol und Schwefelsäure (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2700). Aus dem Silbersalz der 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Äthyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbade (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3365). — Krystalle (aus Alkohol). F: 46° (LA.-C., Lö.), 49° (SCHM., B.). — Ist gegen NH_3 völlig indifferent (HANTZSCH, *B.* **40**, 3800).

1-Benzoyloxy-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester mit Benzoylchlorid und Natronlauge (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3365). — F: 51°.

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-phenylester $C_{17}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und Phenol durch Phosphoroxychlorid oder andere wasserentziehende Mittel bei etwa 120° (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2700; NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 136). — F: 96° (N., Ch. F. v. H.).

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-[naphthyl-(2)]-ester $C_{21}H_{14}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und β-Naphthol durch $POCl_3$ oder andere wasserentziehende Mittel (NENCKI, Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 43713; *Frdl.* **2**, 136). — F: 138°.

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid $C_{11}H_7O_2Cl = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in etwas Chloroform enthaltendem Petroläther (R. ANSCHÜTZ, *B.* **30**, 222; R. A., WEBER, RUNKEL, *A.* **346**, 361). Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2) und $SOCl_2$ bei höchstens 50° (H. MEYER, *M.* **22**, 790). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 85—86° (R. A., W., R.) — Liefert mit Natriummalonester in Äther Naphthotetronsäure-carbonsäureäthylester der nebenstehenden Formel

$C_{10}H_6<\begin{matrix} CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ O\text{—}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) (R. A., *A.* **368**, 43). Analoge Verbindungen erhält man mit Natriumcyanessigester und mit Natriumacetessigester (R. A., *A.* **368**, 45, 46).

Phosphorsäure-diäthylester-[2-chlorformyl-naphthyl-(1)-ester]-dichlorid, Diäthyl-[2-chlorformyl-naphthyl-(1)]-phosphorsäure-dichlorid $C_{15}H_{16}O_4Cl_3P = (C_2H_5 \cdot O)_2Cl_2P \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. Als solches dürfte die in Bd. VI, S. 667 als Phosphorsäure-diäthyl-[2-trichlormethyl-naphthyl-(1)]-ester $C_{15}H_{16}O_4Cl_3P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CCl_3$ angeführte Verbindung aufzufassen sein. Vgl. den folgenden Artikel.

Phosphorsäure-[2-chlorformyl-naphthyl-(1)-ester]-tetrachlorid, [2-Chlorformyl-naphthyl-(1)]-phosphorsäure-tetrachlorid $C_{11}H_6O_2Cl_5P = Cl_4P \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. Als solches ist nach L. ANSCHÜTZ (Privatmitteilung v. 25. 9. 1926) die entsprechend der bisherigen Formulierung in Bd. VI, S. 667 als Phosphorsäure-[2-trichlormethyl-naphthyl-(1)-ester]-dichlorid $C_{11}H_6O_2Cl_5P = Cl_2OP \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CCl_3$ angeführte Verbindung aufzufassen.

1-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid $C_{11}H_9O_2N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in Äther und Ammoniak (H. MEYER, *M.* **22**, 790; R. ANSCHÜTZ, RUNKEL, *A.* **346**, 362). — Gelbe, körnige Krystalle aus Amylalkohol, F: 202° (R. A., R.); farblose Nadeln aus Methylalkohol, F: 190° (H. M.).

1-Oxy-naphthhydroxamsäure-(2) $C_{11}H_9O_3N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(OH){:}N \cdot OH$. *B.* Beim Stehen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester mit einer stark alkal. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1276). — Farblose Krystalle, die nach kurzer Zeit gelbbraun werden. Fängt bei 160° an, sich zu zersetzen, und schmilzt bei 174°. Äußerst schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die wäßrige Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

4-Brom-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_3Br = HO \cdot C_{10}H_5Br \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WEIL, *B.* **44** [1911], 3060. — F: 238° (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2700).

4-Nitro-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_5N = HO \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Nitrieren von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2700; KÖNIG, *B.* **23**, 807). Beim Eintragen der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,48), verdünnt mit dem 4-fachen Vol. Eisessig, in ein Gemisch aus 1 Tl. 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) und 5 Tln. Eisessig (KÖNIG, *B.* **23**, 806). Durch Verseifung der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2745) mit verd. Natronlauge (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 103). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212° (Bo., BE.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° (K.) oder beim Glühen mit Kalk (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2700) entsteht 4-Nitro-naphthol-(1).

O——CH_2
-CO·O
NO_2

x-Nitro-1-oxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{12}H_9O_5N = HO \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester beim Nitrieren in Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 63). — Gelbliche Nädelchen (aus Eisessig). F: 161°.

1-[β.β-Dichlor-vinylmercapto]-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_8O_2Cl_2S = CCl_2{:}CH \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. Gelbliche Krystalle. F: 174—175°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin, sehr wenig in Wasser (Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 210644; *C.* **1909** II, 79).

1-Oxy-dithionaphthoesäure-(2) $C_{11}H_8OS_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CS_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 20 g α-Naphthol mit 30 g K_2CS_3 auf 130° (PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **15**, 607). Bei 16-stündigem Erhitzen von 50 g α-Naphthol mit 55 g xanthogensaurem Kali und wenig absol. Alkohol auf 100° (P., G.). Bei 12-stündigem Erhitzen von α-Naphtholkalium mit CS_2 auf 100° (P. G.). — Dunkelgelbes Pulver. Schmilzt bei 110° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Färbt sehr verdünnte ammoniakalische Nickellösung intensiv grün. — Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge auf 130° 1-Oxy-naphthoesäure-(2).

Bis-[1-oxy-thionaphthoyl-(2)]-disulfid $C_{22}H_{14}O_2S_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Bei 12-stdg. Erwärmen von 40 g α-Naphthol mit K_2S-Lösung (bereitet aus 144 g 6,25%iger Kalilauge, welche mit 144 g der gleichen, zuvor mit H_2S gesättigten Kalilauge gemischt ist) und 40—50 g CS_2 auf dem Wasserbade (SCHALL, *J. pr.* [2] **54**, 418). — Rotes Pulver. F: 242—245° (Zers.). Unlöslich in $NaHCO_3$. — Beim Schmelzen mit KOH entsteht 1-Oxy-naphthoesäure-(2). Bei kurzem Kochen mit KHS-Lösung entsteht wenig 1-Oxy-dithionaphthoesäure-(2) (s. o.).

8. ***3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. MÖHLAU, *B.* **28**, 3100. — *B.* Beim Überleiten von CO_2 über β-Naphtholnatrium bei 280—290° (SCHMITT, BURKARD, *B.* **20**, 2702). Durch Einw. von CO_2 auf β-Naphtholsalze bei 200—250° unter Druck (Chem. Fabrik v. HEYDEN, D. R. P. 50341; *Frdl.* **2**, 133). Zur Reinigung der technischen Säure löst man 145 g in einer Lösung aus 82 g calcinierter Soda und 1500 g Wasser, filtriert, fügt 75 g 37,2%ige Salzsäure hinzu, kocht die nochmals filtrierte Lösung mit Tierkohle und säuert mit Salzsäure an (STROHBACH, *B.* **34**, 4143). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 216° (SCHM., BUR.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform,

leicht in Alkohol und Äther; die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt (SCHM., BUR.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht erst Phthalonsäure (Syst. No. 1336) (SCHÖPFF, *B.* **26**, 1123), dann Phthalsäure (J. SCHMID, *B.* **26**, 1114). Beim Kochen mit Natrium und Amylalkohol entsteht o-Phenylen-essigsäure-β-propionsäure (Bd. IX, S. 883) (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 268). 3-Oxy-naphthoesäure-(2) gibt mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 Phosphorsäure-[3-chlorformyl-naphthyl-(2)-ester]-dichlorid (S. 336), das beim Stehen über Kalilauge Phosphorsäure-mono-[3-carboxy-naphthyl-(2)-ester] (S. 335) liefert (HOSAEUS, *B.* **26**, 667). Mit 3 Mol.-Gew. PCl_5 bei 200—210° entsteht 3-Chlor-naphthoesäure-(2)-chlorid (Bd. IX, S. 662) (STROHBACH, *B.* **34**, 4159; vgl. HOS.). Beim Behandeln von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 2—4 Tln. konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure bei 60° oder oberhalb 60° erhält man 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(5) und 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 69357; *Frdl.* **3**, 506; SCHMID, *B.* **26**, 1115; HIRSCH, *B.* **26**, 1177; BUCHERER, *C.* **1903** II, 42). Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Disulfitlösung im Wasserbade entsteht β-Naphthol (BUCH., *C.* **1902** II, 990). Beim Erhitzen des neutralen Natriumsalzes der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 6 Tln. 35%igem Ammoniak auf 260—280° entsteht 3-Amino-naphthoesäure-(2) neben β-Naphthol und β-Naphthylamin (MÖH., *B.* **26**, 3067; **28**, 3096). 3-Oxy-naphthoesäure-(2) reagiert mit neutralem Ammoniumsulfit und Ammoniak sehr leicht unter Bildung von β-Naphthylamin (BUCH., *J. pr.* [2] **71**, 445). Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Chloroform und Natronlauge entsteht 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1416) (GEIGY & Co., D. R. P. 98466; *Frdl.* **5**, 142). Bei der Destillation von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Essigsäureanhydrid erhält man das Dinaphthopyron der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2473) (v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1642). Bei der Kondensation mit Pyrogallol und $ZnCl_2$ entsteht [2.3.4-Trioxyphenyl]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-keton (Bd. VIII, S. 529) (NOELTING, A. MEYER, *B.* **30**, 2594). 3-Oxy-naphthoesäure-(2) liefert beim Kochen mit überschüssigem Anilin 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (Syst. No. 1647), 3-Anilino-naphthoesäure-(2) und 3-Anilino-naphthoesäure-(2)-anilid (Syst. No. 1907) (SCHÖPFF, *B.* **25**, 2741). Schmilzt man berechnete Mengen 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Anilin zusammen und behandelt die etwas abgekühlte Schmelze mit PCl_3, so erhält man als einziges Produkt 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-anilid (SCHÖPFF, *B.* **25**, 2744). 3-Oxy-naphthoesäure-(2) gibt beim Erwärmen mit Anilin in Gegenwart von Natriumdisulfitlösung auf dem Wasserbade Phenyl-β-naphthylamin (BUCHERER, STOHMANN, *C.* **1904** I, 1013; BUCH., *J. pr.* [2] **71**, 446); analoge Produkte entstehen mit anderen aromatischen Aminen in Gegenwart von Disulfit (BUCH., SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 252, 268). Durch Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit β-Naphthylamin auf 260—280° entsteht neben 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-β-naphthylamid (Syst. No. 1729) und

I. (Formel: CO, NH)   II. (Formel: NH, CO_2H)

β.β-Dinaphthylamin (Syst. No. 1725) das Dibenzoacridon der Formel I (Syst. No. 3193) (STROHBACH, *B.* **34**, 4150). Dasselbe Dibenzoacridon entsteht neben β.β-Dinaphthylamin beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 3-Amino-naphthoesäure-(2) mit 35%igem Ammoniak und $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 260—280° (MÖH., *B.* **28**, 3098; vgl. STRO., *B.* **34**, 4148). Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Phenylhydrazin unter Rückfluß entsteht Benzocarbazolcarbonsäure (Formel II) (Syst. No. 3266) (SCHÖPFF, *B.* **29**, 268). 3-Oxy-naphthoesäure-(2), in Natronlauge gelöst, gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit 2-Amino-1-[o-amino-phenyl]-naphthalin,

III. (Formel: NH)   IV. (Formel: NH, CH_3)

die Verbindung von 3.4-Benzocarbazol (Formel III) mit Natriumdisulfit (Syst. No. 3090) und eine 3.4-Benzocarbazol-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 3378) (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **77**, 408; vgl. BUCH., SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 414; FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 622). In analoger Weise entsteht mit p-Tolylhydrazin und Natriumdisulfit die Verbindung des Methylbenzocarbazols der Formel IV mit Natriumdisulfit (Syst. No. 3090) (BUCH., SEY., *J. pr.* [2] **77**, 413; vgl. BUCH., SCHM., *J. pr.* [2] **79**, 414; FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 622). Mit β-Naphthylhydrazin und Natriumdisulfitlösung entsteht die Verbindung des Dibenzocarbazols der Formel V mit Natriumdisulfit (Syst. No. 3093), neben 2.2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (Syst. No. 1793), mit α-Naphthylhydrazin und Natriumdisulfit die Verbindung des Dibenzo-

carbazols der Formel VI mit Natriumdisulfit (Syst. No. 3093) (BUCH., M. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 412, 415; vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 622). 3-Oxy-naphthoesäure-(2) reagiert in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von 4-Benzolazo-3-oxy-naphthoe-

V. NH VI. NH

säure-(2) (v. KOSTANECKI, *B.* **26**, 2898). Zur Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen vgl.: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 77286; *Frdl.* **3**, 1005; D. R. P. 145913, 145914, 151205; *C.* **1903** II, 1154, 1300; **1904** I, 1430; Höchster Farbw., D. R. P. 86937; *Frdl.* **4**, 689; D. R. P. 163644, 205080; *C.* **1905** II, 1564; **1909** I, 481; Farbwerk Griesheim NÖTZEL, ISTEL & Co., D. R. P. 111330; *C.* **1900** II, 303.

3-Äthoxy-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift 3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)-äthylester mit alkoh. Kali (WILKE, Dissert. Rostock [1895], S. 11). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (Zers.). Leicht löslich, außer in Wasser und Ligroin.

3-Acetoxy-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Essigsäureanhydrid (GRADENWITZ, *B.* **27**, 2624). — Nadeln. F: 176—177°.

Phosphorsäure-mono-[3-carboxy-naphthyl-(2)-ester], Mono-[3-carboxy-naphthyl-(2)]-phosphorsäure $C_{11}H_9O_6P = (HO)_2OP\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Durch Stehenlassen des Phosphorsäure-[3-chlorformyl-naphthyl-(2)-ester]-dichlorids (S. 336) über Kalilauge und Wasser (HOSAEUS, *B.* **26**, 667). — F: 174°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{12}H_{10}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Methylalkohol und HCl (STROHBACH, *B.* **34**, 4153). Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid (S. 336) und Methylalkohol (H. MEYER, *M.* **22**, 791). — Schwach gelbe Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 73—74° (AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 613 Anm. 1), 72° (H. M.), 71—72°; Kp_{160}: 205—207° (STR.). Flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in organischen Mitteln (STR.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU.

3-Methoxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in 2 Mol.-Gew. KOH mit 4 Mol.-Gew. Dimethylsulfat (WERNER, SEYBOLD, *B.* **37**, 3661). — Nadeln (aus Ligroin). F: 49°.

3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester mit Essigsäureanhydrid (GRADENWITZ, *B.* **27**, 2624). — Nadeln. F: 101°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{13}H_{12}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine absol.-alkoh. Lösung der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (ROSENBERG, *B.* **25**, 3635). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 85°; Kp: 290—291°; fast unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem verd. Alkohol, leicht in heißem absol. Alkohol, heißem Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol (R.).

3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester in absol. Alkohol, setzt die berechnete Menge Natriumäthylat und C_2H_5I hinzu und läßt 5—6 Stdn. stehen (WILKE, Dissert. Rostock [1895], S. 8). — Tafeln. Rhombisch bipyramidal (FOCK, *Z. Kr.* **29**, 285; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 415). F: 60°; Kp_{325}: 300—303°; Kp_{80}: 152°; leicht löslich, außer in Wasser (W.).

3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester mit der 3—4-fachen Menge Essigsäureanhydrid (WILKE, Dissert. Rostock [1895], S. 6). — Prismen oder dicke Tafeln. Monoklin prismatisch (FOCK, *Z. Kr.* **29**, 285; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 415). F: 82—83°; leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, weniger in Ligroin, unlöslich in Wasser (W.).

3-Benzoyloxy-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester, Benzoylchlorid und NaOH (LASSAR-COHN, LÖWENSTEIN, *B.* **41**, 3365). — F: 98°. Kp: 342—345°.

{[3-Carboxy-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure}-diäthylester, [3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester]-O-essigsäureäthylester $C_{17}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylesters und Chloressigester (Höchster Farbw., D. R. P. 105200; *Frdl.* **5**, 668; *C.* **1900** I, 495). — Nädelchen. F: 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-phenylester $C_{17}H_{12}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2), Phenol und Phosphoroxychlorid bei 130° (STROHBACH, *B.* **34**, 4143).

— Blätter (aus Alkohol + Wasser). Erweicht bei 125° und schmilzt bei 128—129°. Kp_{180}: 257—261°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Benzol. — Wird durch wäßr. Alkalien nur unvollständig verseift.

3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-phenylester $C_{19}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-phenylester mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (STROHBACH, *B.* **34**, 4144). — Krystalle (aus Essigester). F: 186,5°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, sonst sehr leicht löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Beständig gegen verd. wäßr. Alkalien; wird durch alkoh. Kalilauge sofort verseift.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-p-tolylester $C_{18}H_{14}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2), p-Kresol und $POCl_3$ bei 130° (STROHBACH, *B.* **34**, 4145). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 90—90,5°. Schwer löslich in Wasser, sonst sehr leicht löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen dunkler und zeigt gelbgrüne Fluorescenz. — Wird durch ätzende Alkalien verseift.

Bis-[3-oxy-naphthoyl-(2)]-resorcin $C_{28}H_{18}O_6 = [HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot O]_2C_6H_4$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2), Resorcin und $POCl_3$ bei 110° (BAUMEISTER, *B.* **26**, 81). — Nadeln. F: 232—233°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid $C_{11}H_7O_2Cl = HO\cdot C_{10}H_6\cdot COCl$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) durch $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 791). — Citronengelbe Nadeln. F: 91—92° (Privatmitteilung von H. MEYER).

3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid $C_{13}H_9O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot COCl$. *B.* Aus 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2) mit überschüssigem PCl_5 in Ligroin beim Erwärmen (R. ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 253). — Weiße Krystalle (aus Ligroin). F: 89°. — Liefert mit Natriummalonester den Naphthotetronsäure-carbonsäureäthylester $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ O-CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2620). Analoge Verbindungen erhält man mit Natriumcyanessigester und Natriumacetessigester.

Phosphorsäure-[3-chlorformyl-naphthyl-(2)-ester]-dichlorid, [3-Chlorformyl-naphthyl-(2)]-phosphorsäure-dichlorid $C_{11}H_6O_3Cl_3P = Cl_2OP\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot COCl$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit $1^1/_4$—$1^1/_3$ Mol.-Gew. PCl_5 unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf 100° (HOSAEUS, *B.* **26**, 667). — Nadeln (aus Petroläther). F: 63°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform. — Sehr zersetzlich. Geht leicht in Phosphorsäure-mono-[3-carboxy-naphthyl-(2)-ester] über.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-amid $C_{11}H_9O_2N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester mit dem 5-fachen Vol. alkoh. Ammoniak 6 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 170° (ROSENBERG, *B.* **25**, 3635). Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester mit Ammoniumsulfit und NH_3 durch 10-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 125° (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 289). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 185° (R.), 188° (H. MEYER, *M.* **22**, 791), 215—216° (B., S.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (R.). Leicht löslich in Alkali mit gelber Farbe; löslich in heißer, unlöslich in kalter Sodalösung (B., S.).

3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)-amid $C_{13}H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)-äthylester mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 170° (WILKE, Dissert. Rostock [1895], S. 12, 13). Durch Behandeln des aus 3-Äthoxy-naphthoesäure-(2) mit PCl_5 gebildeten, nicht isolierten 3-Äthoxy-naphthoesäure-(2)-chlorids mit Ammoniumcarbonat (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol.

3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-amid $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in trocknem Äther beim Einleiten von NH_3 (R. ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 254). — Gelbgrüne körnig-krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 192°.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-hydrazid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester und Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **78**, 164). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 203—204° (Zers.).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-benzalhydrazid $C_{18}H_{14}O_2N_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-hydrazid und Benzaldehyd in Alkohol beim Kochen (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **78**, 164). — Gelbliche Krystalle. F: 224,5°.

4-Chlor-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_3Cl = HO\cdot C_{10}H_5Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2) durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor nach der SANDMEYERschen Methode (ROBERTSON, *J. pr.* [2] **48**, 535). Beim Einleiten von Chlor in 3-Oxy-naphthoesäure-(2), gelöst in Eisessig (GRADENWITZ, *B.* **27**, 2622). — Gelbe Nadeln. F: 230° (R.), 231—233° (Zers.) (G.).

4-Brom-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_3Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in Eisessig mit Brom in Eisessig (GRADENWITZ, *B.* **27**, 2622). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 233—235° (Zers.). — Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung liefert Phthalsäure.

4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N = HO\cdot C_{10}H_5(NO)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-carbonsäure-(3) $(O:)C_{10}H_5(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$, Syst. No. 1320.

4-Nitro-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_5N = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (ROBERTSON, *J. pr.* [2] **48**, 534). — Goldgelbe Prismen. Schmilzt bei 233—238° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Eisessig, leicht in Alkohol und Methylalkohol. — $NH_4C_{11}H_6O_5N$. Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. — $NaC_{11}H_6O_5N$. Goldglänzende Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). — $KC_{11}H_6O_5N$. Citronengelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in alkalihaltigem Wasser.

Methylester $C_{12}H_9O_5N = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-methylester in Eisessig, mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,38) in wenig Eisessig (GRADENWITZ, *B.* **27**, 2623). — Gelbe Blättchen (aus Essigsäureanhydrid). F: 189°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht Phthalsäure.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_5N = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Grünliche Nadeln. F: 160°; schwer löslich in Alkohol und Eisessig (ROBERTSON, *J. pr.* [2] **48**, 535).

4.x-Dinitro-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_7N_2 = HO\cdot C_{10}H_4(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (ROBERTSON, *J. pr.* [2] **48**, 534, 536). — Hellgelbe Nadeln. Fängt bei 242° an, sich zu zersetzen, und schmilzt bei 252°.

Äthylester $C_{13}H_{10}O_7N_2 = HO\cdot C_{10}H_4(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Weiße Nadeln. F: 198°; fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol (ROBERTSON, *J. pr.* [2] **48**, 536).

9. ***4-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$.

1.3-Dinitro-4-oxy-naphthoesäure-(2)-nitril, 2.4-Dinitro-3-cyan-naphthol-(1) $C_{11}H_5O_5N_3 = HO\cdot C_{10}H_4(NO_2)_2\cdot CN$. *B.* Aus 1-Nitro-3-hydroxylamino-4-oxy-naphthoesäure-(2)-nitril durch Bromlauge (BORSCHE, GAHRTZ, *B.* **39**, 3364). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 165—166°.

10. ***5-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 5-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ [1]. *B.* Beim Schmelzen von Naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1585a) mit Kali (BATTERSHALL, *A.* **168**, 125; STUMPF, *A.* **188**, 11). — Nadeln (aus Alkohol oder aus Wasser). F: 210—211° (ST.), 212—213° (BA.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen schmutzigroten Niederschlag, der beim Kochen fast schwarz wird (ST.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und α-Naphthol (ST.).

11. ***7-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 7-Oxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus 7-Amino-naphthoesäure-(2) durch Austausch der Aminogruppe gegen Hydroxyl (FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *Mitt. Technol. Gewerbe-Mus. Wien* [2] **8**, 323; *C.* **1899** I, 289). — Blättchen. F: 262°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

12. Derivate von ***Oxynaphthalincarbonsäuren*** mit unbekannter Stellung der Carboxylgruppe.

2-Methoxy-naphthoesäure-(x)-amid $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Carbamidsäurechlorid und Methyl-β-naphthyl-äther (GATTERMANN, *A.* **244**, 75). Man leitet in ein erwärmtes Gemisch aus Methyl-β-naphthyl-äther und $AlCl_3$ gleichzeitig Cyansäuredämpfe und Chlorwasserstoff ein (G., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1199). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). F: 186° (G.; G., R.).

2-Äthoxy-naphthoesäure-(x)-amid $C_{13}H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Carbamidsäurechlorid und Äthyl-β-naphthyl-äther (GATTERMANN, *A.* **244**, 75). Man leitet in ein erwärmtes Gemisch aus Äthyl-β-naphthyl-äther und $AlCl_3$ gleichzeitig Cyansäuredämpfe und Chlorwasserstoff ein (G., ROSSOLYMO, *B.* **23**, 1199). — Tafeln (aus Alkohol). F: 161° (G.; G., R.).

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] beweisen BUTLER, ROYLE (*Soc.* **123**, 1650, 1656) diese Konstitution.

13. *α-Oxy-indenylidenessigsäure, Indenylidenglykolsäure* $C_{11}H_8O_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C:C(OH)\cdot CO_2H\\ \\CH\end{matrix}>CH$ ist desmotrop mit [Inden-(1)-yl-(3)]-glyoxylsäure („Indenoxalsäure") $C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot CO\cdot CO_2H\\ \\CH\end{matrix}>CH$, Syst. No. 1297.

α-[4-Nitro-benzoyloxy]-indenylidenessigsäure-äthylester, 4-Nitro-benzoat der Enolform des „Indenoxalsäureäthylesters" $C_{20}H_{15}O_6N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C:C(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \\CH\end{matrix}>CH$. *B.* Aus „Indenoxalester" (Syst. No. 1297) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Acetonlösung bei Gegenwart von Pyridin (THIELE, *B.* **33**, 3400). — Gelbe Krystallkörner (aus Methylalkohol). F: 113—114°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_3$.

1. *[2-Oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure* $C_{12}H_{10}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Chlornaphthofuran nebenstehender Formel (Syst. No. 2370) beim 12-stdg. Erhitzen mit überschüssiger 10%iger alkoh. Kalilauge auf 180° (STOERMER, *A.* **313**, 91). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 147°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform. — Geht beim Erhitzen in das Lacton über. — $Cu(C_{12}H_9O_3)_2$. Rotbraunes Pulver. — Das Calcium- und Bariumsalz bilden weiße Niederschläge.

CH
CCl
O

[x.x-Dichlor-2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{12}H_8O_3Cl_2 = HO\cdot C_{10}H_4Cl_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Trichlornaphthofuran vom Schmelzpunkt 144° (Syst. No. 2370) beim Erhitzen mit alkoh. Kali (STOERMER, *A.* **313**, 94). — Blättchen. F: 194°.

[6 oder 7-Brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{12}H_9O_3Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dibromnaphthofuran (Syst. No. 2370) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (STOERMER, *A.* **313**, 92). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Bromwasserstoffsäure. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht 4-Brom-phthalsäure. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung in [2-Oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure über. — Kupfersalz. Rotbraun, amorph. — $Ba(C_{12}H_8O_3Br)_2$. Mikrokrystallinisch.

2. *α-Naphthylglykolsäure* $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von α-Naphthoylameisensäure (Syst. No. 1298) in verd. schwach alkal. Lösung mit Natriumamalgam (BÖSSNECK, *B.* **16**, 640). Das Nitril entsteht, wenn man zu einem Gemisch von 3 g α-Naphthaldehyd (Bd. VII, S. 400) und 12 g mit wenig Wasser angefeuchtetem Kaliumcyanid unter Kühlung 25 g konz. Salzsäure tropfen läßt; man verseift das Nitril mit konz. Salzsäure (BRANDIS, *B.* **22**, 2152). Entsteht neben β-Naphthylglykolsäure, wenn man auf das aus Naphthalin, Acetylchlorid und $AlCl_3$ entstehende Gemisch von Methyl-α-naphthyl-keton und Methyl-β-naphthyl-keton Brom in CS_2 einwirken läßt und das Bromierungsprodukt mit Kalilauge behandelt; man trennt die Säuren mit Hilfe der Bariumsalze, scheidet aus den Mutterlaugen des zunächst auskrystallisierenden Salzes der β-Säure die α-Säure ab und reinigt diese durch Überführung in den Methylester, der mit alkoh. Natronlauge verseift wird (SCHWEITZER, *B.* **24**, 549). — Nadeln (aus Wasser). F: 80—81° (BR.), 91—93° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in Wasser (BR.). — Silbersalz. Pulvriger Niederschlag. Färbt sich an der Luft rosa (BR.). — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser) (BR.).

Methylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 79°; löslich in kaltem Petroläther (SCHWEITZER, *B.* **24**, 549).

3. *β-Naphthylglykolsäure* $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 8—14-tägigem Stehen von Dibrommethyl-β-naphthyl-keton (Bd. VII, S. 403) mit 10%iger Kalilauge (SCHWEITZER, *B.* **24**, 547). — Krystalle (aus Ligroin). F: 158°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Eisessig, schwerer in heißem Wasser, schwer in Äther und Ligroin.

Acetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_7\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von β-Naphthylglykolsäure in Essigsäureanhydrid (SCHWEITZER, *B.* **24**, 548). — Krystalle (aus schwach essigsaurer Lösung). F: 150°.

Methylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 75° (SCH., *B.* **24**, 548).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Leiten von HCl in die alkoh. Lösung von β-Naphthylglykolsäure (SCH., *B.* **24**, 548). — Nadeln (aus Ligroin). F: 87°.

Amid $C_{12}H_{11}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Naphthylglykolsäure-äthylester in alkoh.-ammoniakalischer Lösung (SCH., *B.* **24**, 548). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 227—228°.

β-Naphthyl-benzoyloxyacetonitril $C_{19}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthaldehyd, Benzoylchlorid und wäßr. Kaliumcyanidlösung (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1406). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 239°.

4. ***3-Oxy-x-methyl-naphthalin-carbonsäure-(2), 3-Oxy-x-methyl-naphthoesäure-(2)*** $C_{12}H_{10}O_3 = HO \cdot C_{10}H_5(CH_3) \cdot CO_2H$.

3-Oxy-x-chlormethyl-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_9O_3Cl = HO \cdot C_{10}H_5(CH_2Cl) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und dem Produkt der Einw. von Chlorwasserstoff auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol; vgl. Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 795). — Intensiv gelbe Nadeln. F: 200°.

Äthylester $C_{14}H_{13}O_3Cl = HO \cdot C_{10}H_5(CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-äthylester und sog. Chlormethylalkohol (vgl. Bd. I, S. 580) in Gegenwart von konz. Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 113723; *C.* **1900** II, 796). — F: 116°.

3. α-Oxy-α-[naphthyl-(1)]-propionsäure, α-[Naphthyl-(1)]-milchsäure, Methyl-α-naphthyl-glykolsäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$.

B. Man behandelt Brenztraubensäureisoamylester mit α-Naphthylmagnesiumbromid und verseift das Reaktionsprod. mit Baryt (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 555). — Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus 50%igem Alkohol). F: 143°. Unlöslich in Ligroin und Benzol.

4. Oxy-carbonsäure $C_{32}H_{50}O_3 = HO \cdot C_{31}H_{48} \cdot CO_2H$.

Nitril, Lupeoncyanhydrin $C_{32}H_{49}ON = HO \cdot C_{31}H_{48} \cdot CN$. *B.* Aus Lupeon (Bd. VII, S. 409) und überschüssiger Blausäure in äther. Lösung in Gegenwart einer Spur Ammoniak (COHEN, *R.* **28**, 379). — Prismen. Schmilzt bei 179—183° in dem zuvor auf 170° erhitzten Apparat, bei 194° in dem auf 192° erhitzten Apparat. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren und beim Schmelzen.

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_3$.

1. ***3-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2), 6-Oxy-2-phenyl-benzoesäure, 6-Phenyl-salicylsäure***[1]) $C_{13}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen des Kaliumsalzes des 1-Oxy-fluorenons (Bd. VIII, S. 188) in geschmolzenes Ätzkali (STAEDEL, *B.* **28**, 112). — *Darst.*: HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 456. — Nadeln und Säulen (aus Wasser). F: 159° (ST.; H., *B.* **31**, 3034). Wenig flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Chloroform (ST.). — Die wäßrige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt (ST.). Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit tief weinroter Farbe, unter Übergang in 1-Oxy-fluorenon (ST.; H.). Wird durch Alkohol und Salzsäure in der Kälte nicht esterifiziert (H., *J. pr.* [2] **59**, 458). — Salze: H., *J. pr.* [2] **59**, 458. — $KC_{13}H_9O_3$. Nadeln. — Silbersalz. Gelber amorpher Niederschlag.

HO_2C OH

Methyläthersäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schmelzen von 1-Methoxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188) mit KOH (HEYL, *B.* **31**, 3035; *J. pr.* [2] **59**, 461). — Flüssig. — $AgC_{14}H_{11}O_3$. Weißes, amorphes Pulver.

Äthyläthersäure $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schmelzen von 1-Äthoxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188) mit KOH (H., *B.* **31**, 3035; *J. pr.* [2] **59**, 462). — Flüssig. — $AgC_{15}H_{13}O_3$. Gelbliches Pulver.

Methylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) und Methyljodid durch 1-stdg. Erwärmen auf 100° am Rückflußkühler (H., *J. pr.* [2] **59**, 459; vgl. *B.* **31**, 3035). — Flüssig.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) und Äthyljodid (H., *J. pr.* [2] **59**, 460; vgl. *B.* **31**, 3035). — Blättchen (aus Alkohol). F: 46—47°.

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

2. ***5-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2), 4-Oxy-2-phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz des 3-Oxy-fluorenons (Bd. VIII, S. 188) mit dem 4-fachen Gewicht festen Kaliumhydroxyds im Ölbade auf 270—290°, bis die Masse Violettfärbung angenommen hat (ERRERA, LA SPADA, *G.* **35** II, 549). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 1 H_2O, welches bei 100° langsam abgegeben wird. Schmilzt wasserhaltig gegen 123° und wasserfrei bei 147°. Die wasserfreie Säure bildet unterkühlt eine gummiartige Substanz, die mit Wasser schnell das krystallinische Hydrat zurückbildet. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Benzol und Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure unter allmählicher Violettfärbung und Bildung von 3-Oxy-fluorenon. Liefert in essigsaurer Lösung mit Chromsäureanhydrid ausschließlich Benzoesäure. Durch trockne Destillation des Calciumsalzes mit der 3—4-fachen Menge gelöschten Kalks entsteht 3-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 673). — Silbersalz. Weiße, ziemlich lichtbeständige Flocken. — $Ca(C_{13}H_9O_3)_2 + 3H_2O$. Weiße Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol.

3. ***6-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2), 3-Oxy-2-phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben wenig 2′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (s. u.) bei ½-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 189) mit 4 Tln. KOH und einigen Tropfen Wasser auf 270° (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 316, 320). — Krystalle (aus Alkohol) mit 1 H_2O. Die entwässerte Säure schmilzt bei 154° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas reichlicher in heißem. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von 4-Oxy-fluorenon. Liefert beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk 2-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 672). — $Ca(C_{13}H_9O_3)_2$. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Methylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (G., SCH., *A.* **284**, 322). — Krystalle (aus Äther). F: 84—85°. Destilliert ohne Zersetzung. Leicht löslich in Natronlauge.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester. — Tafeln (aus Alkohol). F: 111° (G., SCH., *A.* **284**, 322).

Amid $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erhitzen des Ammoniumsalzes der 6-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) im geschlossenen Rohr auf 250—260° (G., SCH., *A.* **284**, 322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 262—263°. Sehr wenig löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

4. ***2′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_{10}O_3$ (Formel I). *B.* In geringer Menge neben 6-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (s. o.) bei ½-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 189) mit 4 Tln. KOH und einigen Tropfen Wasser auf 270° (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 316). Das Lacton (Formel II) (Syst. No. 2467) entsteht durch Erwärmen des Mononatriumsalzes der Salicylsäure oder besser von Salicylsäuremethyl- oder -äthylester mit $POCl_3$ und Destillation des Produktes (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 294, 296). Das Lacton entsteht ferner neben Phenyläthersalicylsäure und 4′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (s. u.) beim Erwärmen von 1 Tl. o-Carboxy-benzoldiazoniumsulfat mit 2—3 Tln. Phenol auf 100° (GRIESS, *B.* **21**, 981; GRAEBE, SCH., *A.* **284**, 317). Das Lacton gibt beim Lösen in Kalilauge oder beim Kochen mit Kalkwasser die entsprechenden Salze der Säure (GRAEBE, SCH.). — Bei dem Versuch, die freie Säure aus der alkal. Lösung durch Säure abzuscheiden, erhält man — selbst bei 0° — stets das Lacton (GRAEBE, SCH.). — Beim Erhitzen des Calciumsalzes der Säure mit gelöschtem Kalk entsteht 2-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 672) (GRAEBE, SCH.). — $AgC_{13}H_9O_3$. Niederschlag (GRAEBE, SCH.).

5. ***4′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Phenyläthersalicylsäure und dem Lacton der 2′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2467) beim Erwärmen von 1 Tl. o-Carboxy-benzoldiazoniumsulfat mit 2—3 Tln. Phenol auf 100° (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 317, 323; vgl. GRIESS, *B.* **21**, 981). — Sechsseitige Prismen (aus Wasser). F: 205° (GRIESS), 206,5° (korr.) (GRAEBE, SCH.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Benzol (GRAEBE, SCH.). — Beim Erhitzen mit Kalkhydrat entsteht 4-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 674) (GRAEBE, SCH.).

6. ***2-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(3), 2-Oxy-3-phenyl-benzoesäure, 3-Phenyl-salicylsäure***[1]) $C_{13}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der Natriumverbindung des 2-Oxy-diphenyls (Bd. VI, S. 672) mit CO_2 unter Druck auf 100—220° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 61125; *Frdl.* **3**, 828). — F: 180°.

HO CO_2H

7. ***β-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Lacton der Säure (Benzocumarin) (Syst. No. 2467) entsteht bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2 Tln. 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) mit 2 Tln. Natriumacetat und 9—10 Tln. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180°; man erhitzt 2 Tle. Lacton mit 5 Tln. Ätzkali und 5 Tln. Wasser 2—3 Stdn. im Druckrohr auf 170° (KAUFFMANN, *B.* **16**, 685). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 170°. Fast unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure, leicht löslich in Alkohol.

CH:CH·CO_2H OH

8. ***β-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

CH:CH·CO_2H OH

β-**[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure** $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3·O·C_{10}H_6·CH:CH·CO_2H$. *B.* Durch 36-stdg. Erhitzen von 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 147) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 814). — Krystalle (aus Toluol). F: 214°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***2-Oxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, Phenyl-[2-oxy-phenyl]-essigsäure, 2-Oxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO·C_6H_4·CH(C_6H_5)·CO_2H$. *B.* Das Lacton dieser Säure (Syst. No. 2467) entsteht beim Erhitzen von 5 Tln. Mandelsäure, 7 Tln. Phenol und 20 Tln. 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **28**, 989), neben 4-Oxy-diphenylmethan-α-carbonsäure (B., F., *B.* **30**, 124); man kocht das Lacton längere Zeit mit Sodalösung und fällt die freie Säure durch Zusatz von Salzsäure in der Kälte (B., F., *B.* **28**, 989). Das Lacton entsteht ferner neben 4-Oxy-diphenylmethan-α-carbonsäure beim Erhitzen von Mandelsäurenitril mit Phenol und 73%iger Schwefelsäure (B., SIMONIS, *B.* **31**, 2812). Die Säure bildet sich in geringer Menge bei 18-stdg. Erhitzen des 3-Phenyl-cumarans (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2370) mit alkoh. Kalilauge unter Druck auf 200°, neben α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 694) (STOERMER, KIPPE, *B.* **36**, 3999). — Täfelchen (aus Benzol). F: 85—87° (B., F., *B.* **28**, 990). — $AgC_{14}H_{11}O_3$. Niederschlag (B., F., *B.* **28**, 990). — $BaC_{14}H_{10}O_3 + 4H_2O$. *B.* Durch Kochen des Lactons mit $Ba(OH)_2$ (B., F., *B.* **30**, 126). Warzenförmige Krystalle. Verliert bei 125° $3H_2O$.

O CH_2 CH·C_6H_5

2-Benzoyloxy-diphenylessigsäure $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5·CO·O·C_6H_4·CH(C_6H_5)·CO_2H$. *B.* Aus der Säure durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 127). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 152°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol, Alkohol, Chloroform und kaltem Aceton. — $AgC_{21}H_{15}O_4$. Weißer, lichtbeständiger, sehr wenig löslicher Niederschlag.

2-Oxy-diphenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_3 = HO·C_6H_4·CH(C_6H_5)·CO_2·C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf die absol.-alkoh. Lösung des Lactons der 2-Oxy-diphenylessigsäure (CRAMER, *B.* **31**, 2813). — Prismen (aus Benzol und Ligroin). F: 104—106°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2-Oxy-diphenylessigsäure-amid $C_{14}H_{13}O_2N = HO·C_6H_4·CH(C_6H_5)·CO·NH_2$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von wäßr. Ammoniak auf das Lacton der Säure bei 0° (C., *B.* **31**, 2814). — Nadeln (aus Alkohol + etwas Wasser). F: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Benzol und siedendem Wasser. — Durch Erhitzen auf 180° oder Einw. kalter verd. Salzsäure wird das Lacton zurückgebildet.

2-Oxy-diphenylessigsäure-methylamid $C_{15}H_{15}O_2N = HO·C_6H_4·CH(C_6H_5)·CO·NH·CH_3$. *B.* Durch Einw. 33%iger wäßr. Methylaminlösung auf das Lacton der Säure bei 0° (C., *B.* **31**, 2814). — Nädelchen (aus warmem Alkohol + etwas Wasser). F: 180—182°. Löslich in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin, löslich in Natronlauge.

2-Oxy-diphenylessigsäure-hydrazid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO·C_6H_4·CH(C_6H_5)·CO·NH·NH_2$. *B.* Durch kurzes Kochen einer alkoh. Lösung des Lactons der Säure mit 50%iger wäßr. Hydrazinhydratlösung (WEDEL, *B.* **33**, 767). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (Zers.). Sehr

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Gibt in konz. Schwefelsäure mit einer Spur Kaliumdichromat intensiv blauviolette Färbung.

2-Oxy-diphenylessigsäure-benzalhydrazid $C_{21}H_{18}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·CH(C_6H_5)·CO·NH·N:CH·C_6H_5. *B.* Beim Schütteln einer kalten, ca. 1%igen wäßr. Lösung des Hydrazids (S. 341) mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd (W., *B.* **33**, 768). — Tafeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Toluol, fast unlöslich in Chloroform und Ligroin.

2. ***4-Oxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, Phenyl-[4-oxy-phenyl]-essigsäure, 4-Oxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_3$ = HO·C_6H_4·CH(C_6H_5)·CO_2H. *B.* s. im Artikel 2-Oxy-diphenylmethan-α-carbonsäure (S. 341). — Nadeln (aus Eisessig + Ligroin). F: 173°; schwer löslich in Chloroform und heißem Toluol, ziemlich in heißem Wasser, noch leichter in Alkohol, unlöslich in Ligroin (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 126). — Gibt mit konz. Schwefelsäure von ca. 55° an Kohlenoxyd, von 120° an gleichzeitig Schwefeldioxyd (B., v. SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 63). Geschwindigkeit der Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure: GYR, *B.* **41**, 4314.

4-Methoxy-diphenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_3$ = CH_3·O·C_6H_4·CH(C_6H_5)·CO_2H. *B.* Durch Destillation von Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-glycidsäure (CH_3·O·C_6H_4)(C_6H_5)C_OCH·CO_2H (Syst. No. 2614) unter Entwicklung von CO (POINTET, *C. r.* **148**, 419). — F: 100°.

3. ***α-Oxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, α-Oxy-diphenylessigsäure, Diphenylglykolsäure, Diphenylcarbinol-α-carbonsäure, Benzilsäure*** $C_{14}H_{12}O_3$ = HO·C(C_6H_5)$_2$·CO_2H. *B.* Der Äthylester entsteht beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Äthyloxalsäurechlorid in 2 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumjodid; er gibt bei der Verseifung die Säure (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1201; *Bl.* [3] **29**, 949). Aus dem Produkt der Einw. von Natrium + CO_2 auf Benzophenon (Bd. VII, S. 410) in Äther durch Zersetzung mit heißem Wasser (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 8; ACREE, *Am.* **29**, 607). Durch Behandeln von Benzoylameisensäure-l-menthylester mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Verseifung des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge (MC KENZIE, *Soc.* **85**, 1261). In geringer Menge neben Benzilbenzoin (Bd. VIII, S. 173), Acetaldehyd und Benzoesäure beim Stehen von Benzil mit wasserhaltigem Äther im geschlossenen Rohr an der Sonne (KLINGER, *B.* **19**, 1865). Aus Benzil (Bd. VII, S. 747) durch Erhitzen mit Wasser auf 200° (JENA, *A.* **155**, 78). Beim Erwärmen von Benzil mit alkoh. Kalilauge (J. LIEBIG, *A.* **25**, 27; ZININ, *A.* **31**, 329; LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* **2**. 134; JENA, *A.* **155**, 79). Über den Mechanismus dieser Reaktion s. SCHROETER, *B.* **42**, 2344. Beim Erhitzen von Benzoin (Bd. VIII, S. 167) mit 5%iger Kalilauge im Sauerstoffstrom entsteht zunächst Benzil, welches schließlich in Benzilsäure und Benzoesäure übergeht (KLINGER, *B.* **19**, 1868). Benzilsäure entsteht auch (neben anderen Produkten) beim Erhitzen von Benzoin mit 80%iger Kalilauge auf 100°, oder mit trocknem Ätzkali auf 240—250° (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1987, 1989). Durch längeres Kochen von Diphenylbromessigsäure (Bd. IX, S. 675) mit sehr verd. Barytwasser oder Wasser (SYMONS, ZINCKE, *A.* **171**, 131). — *Darst.* In eine auf 120—125° abgekühlte Schmelze von 500 g Ätzkali und 250 ccm Wasser trägt man 250 g Benzil so langsam ein, daß die Temperatur erst am Schluß des Prozesses auf 130—140° steigt; man löst die Masse in Wasser, neutralisiert genau mit Salzsäure, filtriert von Harz ab nnd fällt die Benzilsäure aus (STAUDINGER, *A.* **356**, 71; vgl. E. FISCHER, *B.* **14**, 326 Anm.). Zu 100 g Benzil werden 100 g KOH und 200 g Wasser und nach Auflösung des KOH 200 g Alkohol gegeben; man erhitzt auf dem Wasserbad 10 bis höchstens 12 Minuten von Beginn des Siedens an. Die nach dem Erkalten abgesaugten und mit Alkohol gewaschenen Krystalle werden in ca. 2 l Wasser gelöst; die siedende Lösung wird mit siedender verd. Schwefelsäure angesäuert (H. v. LIEBIG, *B.* **41**, 1644).

Nadeln (aus Wasser). Schmeckt bitter (JENA, *A.* **155**, 80). F: 150° (JE.). Bei höherer Temperatur nimmt die geschmolzene Masse eine tiefrote Farbe an (SYMONS, ZINCKE, *A.* **171**, 132). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (J. LIEBIG, *A.* **25**, 28) und in Alkohol und Äther (ZININ, *A.* **31**, 330). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (J. LIE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,2 \times 10^{-4}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 422). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. — Beim Erhitzen auf 180—200° erfolgt Zersetzung unter Bildung von CO_2, H_2O, Diphenylessigsäure, Benzophenon und einem tiefrot gefärbten Harz (NEF, *A.* **298**, 242). Benzilsäure wird von Dichromatmischung zu Benzophenon und CO_2 oxydiert (JENA, *A.* **155**, 83). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (JENA, *A.* **155**, 84) unter Zusatz von rotem Phosphor (ZINSSER, *B.* **24**, 3556) und Eisessig (KLINGEMANN, *A.* **275**, 84) Diphenylessigsäure. Benzilsäure wird durch Thionylchlorid in Benzophenon übergeführt (H. MEYER, *M.* **22**, 793). Durch Eintragen des lufttrocknen Kaliumsalzes der Benzilsäure in konz. Schwefelsäure bei ca. 0° entstehen eine Säure $C_{40}H_{30}O_4$ (S. 344), α.α-Diphenyl-β-diphenylen-äthan-α.β-dicarbonsäureanhydrid (Syst. No. 2488), eine amorphe Säure $C_{27}H_{20}O_3$ (S. 344) und eine nicht näher untersuchte Sulfonsäure (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 734). Benzilsäure liefert beim Erwärmen mit $POCl_3$ bis zum Beginn

der Rotfärbung Diphenylchloressigsäure (Bd. IX, S. 674) (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **36**, 145). PCl_5 erzeugt Benzilsäurechlorid und Diphenylchloressigsäurechlorid, die bei der Destillation in Benzophenon und Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) zerfallen (KLINGER, STANDKE, *B.* **22**, 1214). Mit 2 Mol. PCl_5 bei 120—130° erhält man reines Diphenylchloressigsäurechlorid (BICKEL, *B.* **22**, 1538). Phosphorsäureanhydrid erzeugt Benzilid $C_{28}H_{20}O_4$ (Syst. No. 2775) (KLINGER, ST.). Dieses entsteht auch beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Benzilsäure in Pyridin (EINHORN, METTLER, *B.* **35**, 3642). Beim Glühen von benzilsaurem Barium mit Natronkalk entstehen kohlensaures Salz und Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) (JE.). Benzilsäure gibt bei gelindem Erhitzen mit Benzol in Gegenwart von $SnCl_4$ Triphenylessigsäure (Bd. IX, S. 712) (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **40**, 4063), mit Toluol unter den gleichen Bedingungen Diphenyl-p-tolyl-essigsäure (BI., WEHRBEIN, *B.* **34**, 3079). Benzilsaures Kalium reagiert mit Methyljodid, Äthyljodid und Benzylchlorid unter Bildung der entsprechenden Benzilsäureester (KLINGER, ST., *B.* **22**, 1212). Benzilsäure läßt sich durch Kochen mit Alkoholen und kleinen Mengen konz. Schwefelsäure ohne Schwierigkeit verestern; die Veresterung gelingt auch durch Einleiten von wenig Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösungen der Säure und Kochen (ACREE, *B.* **37**, 2764). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff: GYR, *B.* **41**, 4315. Läßt man die mit Chlorwasserstoff gesättigte absolutalkoholische Lösung von Benzilsäure mehrere Tage in der Kälte stehen, so resultiert Diphenylchloressigsäureäthylester (KLINGER, ST., *B.* **22**, 1213; KL., *A.* **389**, 262). Benzilsäure liefert beim Zusammenschmelzen mit Phenol hauptsächlich 4-Oxy-triphenylessigsäure (S. 368), daneben das Lacton der 2-Oxy-triphenylessigsäure (Syst. No. 2471) (H. v. LIEBIG, *B.* **41**, 1646). Läßt man auf Benzilsäure und Phenol, gelöst in Benzol, $SnCl_4$ einwirken, so erhält man ausschließlich 4-Oxy-triphenylessigsäure (BI., NOWAKOWSKI, *B.* **34**, 3063). Analog kondensiert sich Benzilsäure mit o-Chlor-phenol bei Gegenwart von $SnCl_4$ in siedendem Benzol zu 3-Chlor-4-oxy-triphenylessigsäure (BI., SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 65). Beim Zusammenschmelzen von Benzilsäure mit o-Kresol erhält man das Lacton der 2-Oxy-3-methyl-triphenylessigsäure (Syst. No. 2471) sowie Anhydro-bis-[4-oxy-3-methyl-triphenylessigsäure] (S. 370) (H. v. L., *B.* **41**, 1646). Bei der Kondensation von Benzilsäure mit o-Kresol in Benzol bei Gegenwart von $SnCl_4$ resultiert 4-Oxy-3-methyl-triphenylessigsäure (BI., NO., *B.* **34**, 3072). Benzilsäure kondensiert sich mit m-Kresol beim Zusammenschmelzen (H. v. L., *B.* **41**, 1647) sowie bei Behandlung mit $SnCl_4$ in Benzol (BI., NO., *B.* **34**, 3069) zum Lacton der 2-Oxy-4-methyl-triphenylessigsäure und zu 4-Oxy-2-methyl-triphenylessigsäure. Beim Zusammenschmelzen von Benzilsäure mit p-Kresol entsteht das Lacton der 6-Oxy-3-methyltriphenylessigsäure neben Anhydro-bis-[5-oxy-2-methyl-triphenylessigsäure] (?) (H. v. L., *B.* **41**, 1647); die Kondensation mittels $SnCl_4$ führt zu dem genannten Lacton (BI., NO., *B.* **34**, 3071). Weitere Kondensationen von Benzilsäure mit Phenolen und den Naphtholen: GEIPERT, *B.* **37**, 664. Beim Erhitzen von Benzilsäure mit Essigsäureanhydrid erhält man Acetylbenzilsäure (KLINGER, ST., *B.* **22**, 1212). Schmilzt man Benzilsäure und Benzonitril zusammen und gibt das abgekühlte Gemisch langsam in konz. Schwefelsäure, so entstehen 2.5.5-Triphenyl-oxazolon $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C-O \\ OC-N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4287) und Iminobenzylätherbenzilsäure $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$ (S. 344) (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1028). Benzilsäure gibt mit Harnstoff bei 230—240° Diphenylhydantoin $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C-NH \\ OC-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 3595) (BILTZ, *A.* **368**, 225). Beim Erhitzen mit Anilin auf 180—200° entsteht die Verbindung $C_{60}H_{49}O_5N_3$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (H. v. L., *J. pr.* [2] **78**, 47). Benzilsäure liefert bei der Einw. von Phenylisocyanat ein Produkt, das mit alkoh. Natronlauge in die Verbindung $C_{27}H_{20}O_2N_2$ (s. bei Phenylisocyanat, Syst. No. 1640) übergeht (LAMBLING, *Bl.* [3] **29**, 128). Beim Erhitzen mit o Amino-thiophenol und HBr-Eisessig auf 100° entsteht die Verbindung $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C-\!-S \\ OC-HN\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4$ (Syst. No. 4286) (LANGLET, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **22** II, No. 1, S. 18).

$KC_{14}H_{11}O_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ZININ, *A.* **31**, 331). — $AgC_{14}H_{11}O_3$. Unbeständiger Niederschlag. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen für sich Benzophenon (JENA, *A.* **155**, 81). — $Ba(C_{14}H_{11}O_3)_2 + 6H_2O$. Krusten. Leicht löslich in Wasser (JE.). Schmilzt unter heißem Wasser (SYMONS, ZINCKE, *A.* **171**, 132). Krystallisiert (aus Alkohol) in Nadeln (SY., ZINCKE). — $Pb(C_{14}H_{11}O_3)_2$. Pulveriger Niederschlag. Schmilzt beim Erhitzen zur roten Flüssigkeit (ZININ).

Benzilid $C_{28}H_{20}O_4$ s. Syst. No. 2775.

Verbindung $(C_{14}H_{10}O_2)_x$(?) („Diphenylglykolid"). *B.* Aus Glyoxylsäure, Benzol und konz. Schwefelsäure (BOETTINGER, *Ar.* **233**, 113, 115). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

Säure $C_{40}H_{30}O_4$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$>$C(CO_2H)\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$ oder $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$>$C(CO_2H)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von kalt gehaltener konz. Schwefelsäure auf das lufttrockene Kaliumsalz der Benzilsäure, neben anderen Produkten (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 734). — Weiße Blättchen (aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol durch Zugabe von Wasser). Schmilzt unscharf bei 208—210° unter Zersetzung. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entstehen Benzophenon, Fluorenon und eine Verbindung $C_{39}H_{28}O_3$, d. i. $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$>C<$\begin{matrix}O-C(C_6H_5)_2\\ \quad >O\\O-C(C_6H_5)_2\end{matrix}$ (Syst. No. 2952). Rauchende Jodwasserstoffsäure erzeugt bei 160—170° Diphenylenessigsäure, bezw. Fluoren und CO_2, und Diphenylmethan. Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Alkohol oder Benzol auf 120—150° kohlensaures Kalium und eine Verbindung $C_{39}H_{30}O_2$ (s. u.). — $KC_{40}H_{29}O_4 + H_2O$. Krystalle (aus Methylalkohol). Fast unlöslich in Wasser. — $AgC_{40}H_{29}O_4$.

Methylester der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ (s. o.) $C_{41}H_{32}O_4 = C_{39}H_{29}O_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 208° bis 209° (K., L., *B.* **29**, 736).

Verbindung $C_{39}H_{30}O_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$>$CH\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Säure $C_{40}H_{30}O_4$ (s. o.) mit Alkohol oder Benzol auf 120—150° (K., L. *B.* **29**, 737). — Krystalle. F: 220°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert bei gelinder Reduktion 9-[α.α.β.β-Tetraphenyl-äthyl]-fluoren (Bd. V, S. 763), bei starker Reduktion Fluoren und Diphenylmethan.

Säure $C_{27}H_{20}O_3$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$>$C(CO_2H)\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$ (?). *B.* Bei der Einw. von kalt gehaltener konz. Schwefelsäure auf Benzilsäure, neben anderen Verbindungen (K., L., *B.* **29**, 734). — Weiß, amorph. — Durch Oxydation mit Luft in alkal. Lösung oder mit CrO_3 in Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$ (s. u.). Wird durch HI in Diphenylenessigsäure und Diphenylmethan gespalten. — $AgC_{27}H_{19}O_3$.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}$>C<$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$>$C(C_6H_5)_2$(?). *B.* Durch Oxydation der Säure $C_{27}H_{20}O_3$ (s. o.) in alkal. Lösung an der Luft oder durch Chromsäure in Eisessig (K., L., *B.* **29**, 740). — Goldglänzende Blättchen (aus heißem Eisessig oder Alkohol durch Wasser). F: 175°. — Wird durch HI bei 160° in Fluoren und Diphenylmethan gespalten. Beim Kochen mit HI in Eisessiglösung entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{18}O$ (s. u.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure blutrot.

Verbindung $C_{26}H_{18}O$. *B.* Bei gelinder Reduktion der Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$ (s. o.) mit HI in Eisessiglösung (K., L., *B.* **29**, 741; vgl. *B.* **29**, 2152). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 157° (K., L., *B.* **29**, 741). — Wird durch Chromsäure in die Verbindung $C_{26}H_{18}O_2$ zurückverwandelt; durch Reduktion entsteht ein bei 149—150° schmelzender Kohlenwasserstoff $(C_{13}H_{10})_x$ (K., L., *B.* **29**, 741). Liefert ein bei 145° unter Zersetzung schmelzendes Phenylhydrazon (K., L., *B.* **29**, 741). Färbt sich in konz. Schwefelsäure erst auf Zusatz von etwas HNO_3 blauviolett (K., L., *B.* **29**, 741).

α-Acetoxy-diphenylessigsäure, Acetylbenzilsäure $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Benzilsäure mit Essigsäureanhydrid (KLINGER, STANDKE, *B.* **22**, 1212). — Nadeln (aus Eisessig). F: 98°. — Wird durch Erwärmen mit Alkalilauge leicht verseift.

α-[α-Imino-benzyloxy]-diphenylessigsäure, Iminobenzylätherbenzilsäure $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.5.5-Triphenyl-oxazolon $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C-O\\|\\OC-N\end{matrix}$>$C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4287) bei der Einw. von Benzilsäure auf Benzonitril in konz. Schwefelsäure (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1029). — Prismen oder Platten (aus Methylalkohol oder Essigester). F: 190° (Zers.). — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat Triphenyloxazolon, beim Erhitzen mit Kalilauge Benziminobenzhydryläther (Bd. IX, S. 274). — $AgC_{21}H_{16}O_3N$. Weißer Niederschlag.

Benzilsäuremethylester $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Kochen von 5 g Benzilsäure mit 100 ccm absol. Methylalkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure (ACREE, *B.* **37**, 2765). Durch Auflösen der Benzilsäure in Methylalkohol und Einleiten von Chlorwasserstoff in der Kälte (BICKEL, *B.* **22**, 1539; vgl. hierzu KLINGER, *A.* **389**, 263). Aus dem Kaliumsalz der Benzilsäure und Methyljodid (K., STANDKE, *B.* **22**, 1212). — Krystalle

(aus Alkohol). Triklin pinakoidal (BUSZ, *Z. Kr.* **19**, 29; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 118). F: 73° (A.), 74—75° (KL., ST.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (A.).

α-Acetoxy-diphenylessigsäure-methylester, Acetyl-benzilsäure-methylester $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzilsäuremethylester und Acetylchlorid (BICKEL, *B.* **22**, 1539). — F: 122°.

Benzilsäureäthylester $C_{16}H_{16}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 9-stdg. Kochen von Benzilsäure mit Alkohol, der wenig Chlorwasserstoff enthält (ACREE, *B.* **37**, 2766). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte alkoh. Lösung der Benzilsäure (BICKEL, *B.* **22**, 1539; vgl. KLINGER, *A.* **389** [1912], 262). Aus dem Kaliumsalz der Benzilsäure und Äthyljodid (K., STANDKE, *B.* **22**, 1212). — Prismen oder Nadeln. F: 34° (K., ST.). Kp_{21}: 201° (A.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (A.).

α-Acetoxy-diphenylessigsäure-äthylester, Acetyl-benzilsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzilsäureäthylester und Acetylchlorid (BICKEL, *B.* **22**, 1539). — F: 65°.

Benzilsäurepropylester $C_{17}H_{18}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 5 g Benzilsäure mit 75 g Propylalkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure (ACREE, *B.* **37**, 2766). — Kp_{35}: ca. 220°. Riecht in der Wärme angenehm. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

Benzilsäureisoamylester $C_{19}H_{22}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus 5 g Benzilsäure, 90 g Isoamylalkohol und 5 ccm konz. Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade (A., *B.* **37**, 2767). — Kp_{26}: 230—232°. Riecht sehr angenehm. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

Benzilsäurebenzylester $C_{21}H_{18}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Benzilsäure und Benzylchlorid (KLINGER, STANDKE, *B.* **22**, 1212). — Krystalle, monoklin prismatisch (JENSSEN, *B.* **22**, 1212; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 317). F: 75—76° (K., ST.).

Benzilsäureamid $C_{14}H_{13}O_2N = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Verreiben des Produktes der Einw. von PCl_5 auf Benzilsäure (Gemisch von Benzilsäurechlorid und Diphenylchloressigsäurechlorid) mit festem Ammoniumcarbonat (KLINGER, STANDKE, *B.* **22**, 1214). — Tafeln oder Prismen (aus Chloroform). F: 154—155°.

3.3'-Dichlor-α-oxy-diphenylessigsäure, 3.3'-Dichlor-benzilsäure $C_{14}H_{10}O_3Cl_2 = HO\cdot C(C_6H_4Cl)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 3,4 g 3.3'-Dichlor-benzil (Bd. VII, S. 765) mit 2.5 g KOH und 50 g Wasser (KLIMONT, Dissertation [Heidelberg 1891], S. 39). — Nadeln (aus Wasser). — F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

4.4'-Dichlor-α-oxy-diphenylessigsäure, 4.4'-Dichlor-benzilsäure $C_{14}H_{10}O_3Cl_2 = HO\cdot C(C_6H_4Cl)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-benzil (Bd. VII, S. 765) durch Kochen mit alkoh. Kali (MONTAGNE, *R.* **21**, 21). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101,75°. — Wird durch CrO_3 zu 4.4'-Dichlor-benzophenon oxydiert. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $AgC_{14}H_9O_3Cl_2$. Nadeln (aus Benzol) mit 1 Mol. Krystallbenzol. Scheidet sich aus Wasser, Alkohol oder schwachem Ammoniak in kolloidalem Zustand aus.

Methylester $C_{15}H_{12}O_3Cl_2 = HO\cdot C(C_6H_4Cl)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-dichlor-benzilsaurem Silber und Methyljodid (M., *R.* **21**, 23). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 60°. — Zersetzt sich beim Erhitzen in 4.4'-Dichlor-benzophenon, CO und Methylalkohol.

4. ***4'-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch ½-stdg. Kochen des Lactons der 4.α-Dioxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_6H_4<^{CH\cdot C_6H_4\cdot OH}_{CO}>O$ (Syst. No. 2514) mit Zinkstaub und 10%iger Natronlauge (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2792). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. Löslich in Benzol, Eisessig und Äther, sehr leicht in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser. — Geht beim Lösen in konz. Schwefelsäure in 2-Oxy-anthron-(9) (Bd. VIII, S. 189) über. — $AgC_{14}H_{11}O_3$. Weißer Niederschlag. In Wasser merklich löslich.

Methyläthersäure, 2-Anisyl-benzoesäure $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 12-stdg. Digerieren von 1 Tl. 2-Anisoyl-benzoesäure (Syst. No. 1417) mit 10 Tln. Ammoniak, 10 Tln. Wasser und 3—4 Tln. Zinkstaub (NOURRISSON, Dissertation [Genf 1883], S. 26; *Bl.* [2] **46**, 206; *B.* **19**, 2105). — Nadeln. F: 110—111°. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Chloroform und in heißem Alkohol. — $NaC_{15}H_{13}O_3+{}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinische Masse. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol.

5. ***4-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3), 5-Benzyl-salicylsäure***[1] $C_{14}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von p-Benzyl-phenol (Bd. VI, S. 675) mit Natrium und CO_2 (PATERNÒ, FILETI, *G.* **3**, 128; *J.* **1873**, 440). — Nadeln (aus Wasser). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{14}H_{11}O_3$. Nadeln (aus Wasser).

6. ***α-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(3), Diphenylcarbinol-carbonsäure-(3)*** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1299) mit Natriumamalgam (SENFF, *A.* **220**, 242). — Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 121°. Nicht sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Wird durch Chromsäuregemisch in 3-Benzoyl-benzoesäure umgewandelt. Wird von Natriumamalgam langam, von Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 170° rasch in 3-Benzyl-benzoesäure umgewandelt. — $NaC_{14}H_{11}O_3 + 4H_2O$. Nädelchen. Schmilzt bei 90° im Krystallwasser. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. — $AgC_{14}H_{11}O_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Ca(C_{14}H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

7. ***α-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(4), Diphenylcarbinol-carbonsäure-(4)*** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1299) mit Zink und Salzsäure in wäßr. Alkohol (ZINCKE, *A.* **161**, 102). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 164—165° (Z.). Nicht unzersetzlich flüchtig (Z.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Toluol (Z.). Löst sich mit gelbroter Farbe in konz. Schwefelsäure (Z.). — Wird von Chromsäuregemisch zu 4-Benzoyl-benzoesäure oxydiert (Z.). Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) im geschlossenen Rohr auf 160° (Z.), desgleichen bei Behandlung mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* **1875**, 599) 4-Benzyl-benzoesäure. — $NH_4C_{14}H_{11}O_3$. Blättchen (R.). — $NaC_{14}H_{11}O_3$. Blättchen (aus absol. Alkohol) (R.). — $KC_{14}H_{11}O_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol (R.). — $AgC_{14}H_{11}O_3$. Niederschlag. Löslich in viel heißem Wasser (Z.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Verliert bei 160° alles Krystallwasser, verwittert schon über Schwefelsäure (Z.). — $Ba(C_{14}H_{11}O_3)_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Z.).

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Prismen. F: 109—110° (ROTERING, *J.* **1875**, 599).

Äthylester $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Sirup (R., *J.* **1875**, 599).

3. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_3$.

1. ***2-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

2-Methoxy-dibenzyl-α-carbonsäure $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methoxy-stilben-α-carbonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. alkal. Lösung (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 833). — Prismen (aus wenig Alkohol). F: 93—94°. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) das Lacton der 2-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure (2-Oxo-3-benzyl-cumaran) (Syst. No. 2467).

2-[Carboxy-methoxy]-dibenzyl-α-carbonsäure $C_{17}H_{16}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[Carboxy-methoxy]-stilben-α-carbonsäure $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$ (S. 356) durch Reduktion mit Natriumamalgam (Cz., v. K., L., *B.* **42**, 837). Man kocht das Lacton der 2-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure (Syst. No. 2467) mit alkoholischer Natriumäthylatlösung und Bromessigester, gibt nach 12 Stdn. pulverisiertes Kaliumhydroxyd hinzu und kocht nochmals 2 Stdn. (Cz., v. K., L.). — Nädelchen (aus Benzol). F: 165°. Schwer löslich in Benzol.

2. ***2'-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-Phenyl-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2468) in wäßr. Alkohol mit Natriumamalgam (SARDO, *G.* **13**, 273). — Prismen. F: 120°. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. — $AgC_{15}H_{13}O_3$. Wenig löslich in kaltem Wasser.

α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[x-brom-2-äthoxy-phenyl]-propionsäure-nitril $C_{17}H_{14}ONBr_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes 2-Äthoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril (S. 357)

[1] Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

(BISTRZYCKI, STELLING, *B.* **34**, 3088). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 144° unter Bromentwicklung. Löslich in kaltem Chloroform und heißem Eisessig, jedoch schwer in heißem Alkohol.

3. ***4'-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in ein heißes Gemisch von 4-Oxy-α-phenyl-zimtsäure (S. 358) und Wasser (BAKUNIN, *G.* **25** I, 186). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 179—180°. Wenig löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther.

α.β-Dibrom-α-[4-chlor-phenyl]-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure-nitril $C_{16}H_{12}ONClBr_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CBr(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Durch tropfenweise Zugabe von 1 Mol.-Gew. Brom zu der ätherischen Lösung von 4-Methoxy-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure-nitril (S. 359) bei 0° (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 189). — Prismen (aus Eisessig). F: 164,5°.

4. ***α-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure, α-Oxy-α.β-diphenyl-propionsäure, α.β-Diphenyl-milchsäure, Phenyl-benzyl-glykolsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$ [1]. *B.* Bei 8—9-stdg. Durchleiten von Luft durch ein 60—70° warmes Gemenge von Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) und 1%iger Kalilauge, neben Benzoesäure (BOGDANOWSKA, *B.* **25**, 1276). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 160—161°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $AgC_{15}H_{13}O_3$.

5. ***α'-Oxy-dibenzyl-α-carbonsäure, β-Oxy-α.β-diphenyl-propionsäure, α.β-Diphenyl-hydracrylsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

4.2'-Dinitro-α'-oxy-α-cyan-dibenzyl, β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-α-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-nitril $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitrobenzylcyanid und 2-Nitro-benzaldehyd in konz. warmer alkoh. Lösung auf Zusatz von wenig Natriumäthylat (FREUND, *B.* **34**, 3107). — Krystalle (aus Eisessig). F: 135—138°. — Geht durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser, sowie durch Einw. von Natriumäthylat auf die alkoh. Lösung in 2-Nitro-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 698) über.

β-Phenylsulfon-α.β-diphenyl-propionsäure, β-Phenylsulfon-α-phenyl-hydrozimtsäure $C_{21}H_{18}O_4S = C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2 g α-Phenylzimtsäure (Bd. IX, S. 691) und 1 g Thiophenol (Bd. VI, S. 294) mit 10 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig im Druckrohr auf 130° und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Kaliumpermanganat in CCl_4-Lösung (POSNER, *B.* **40**, 4792). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233—234°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, und Benzol, schwer in heißem Wasser, Ligroin und Petroläther.

6. ***4 oder 5-Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$.

4 oder 5-Äthoxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4 oder 5-Äthoxy-stilben-carbonsäure-(2) (S. 359) durch Reduktion mit Natriumamalgam in verdünnter Natronlauge (ONNERTZ, *B.* **34**, 3741). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 117°.

7. ***α-Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1299) mit Natriumamalgam in verdünnter Natronlauge (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1020; G., *B.* **18**, 3480). — Sechsseitige Plättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 94—96° (G.). — Geht bei 100° oder beim Kochen mit Wasser in das Lacton $C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2467) über (G.).

8. ***α'-Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2') $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1299) mit überschüssigem Natriumamalgam (GABRIEL, *B.* **18**, 2447; v. MILLER, ROHDE, *B.* **25**, 2101). — Krystallpulver (aus verd. Essigsäure), Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 125—127° (G.), bei 130° unter Wasserabspaltung (v. M., R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Chloroform (G.). — Geht schon in der Kälte teilweise in das Lacton (Syst. No. 2467) über; diese Umwandlung geschieht völlig beim Schmelzen (G.). — $AgC_{15}H_{13}O_3$. Flockiger Niederschlag (G.).

---

[1]) Die Konstitution wird nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] von WIDMAN (*B.* **49**, 478, 484) bestätigt.

9. ***β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure (S. 360) oder Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure (S. 361) mit Natriumamalgam in verd. Säuren (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 334). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131°.

10. ***β-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, β-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Neben 4-Phenyl-cumarin-dihydrid-(3.4) $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ O\text{———}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2467) durch Lösung von 10 g Phenol und 10 g cis-Zimtsäure (Bd. IX, S. 591) in 5 ccm Eisessig unter guter Kühlung und Zufügen von 100 ccm konz. Schwefelsäure + 5 ccm Eisessig (LIEBERMANN, HARTMANN, *B.* **24**, 2582). — Blättchen (aus Benzol). F: 151°. Sehr löslich in Alkohol. — $Ba(C_{15}H_{13}O_3)_2$ (bei 110°).

β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Malonsäure und 4-Methoxy-benzhydrol (Bd. VI, S. 998) unter Abspaltung von H_2O und CO_2 (FOSSE, *C. r.* **143**, 914). — F: 121,5—122,5° (Quecksilberbad). — $AgC_{16}H_{15}O_3$. Weißer amorpher Niederschlag.

11. ***β-Oxy-β.β-diphenyl-äthan-α-carbonsäure, β-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäure, β.β-Diphenyl-hydracrylsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester wird erhalten durch Einw. von Zink auf die Lösung von Benzophenon, Bromessigsäureäthylester in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure; man verseift den Äthylester durch 24-stdg. Kochen mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge (RUPE, BUSOLT, *B.* **40**, 4538). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, schwer in Chloroform, Äther, Benzol, Ligroin. — Durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht β-Phenyl-zimtsäure.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 87°; unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar; schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, sonst leicht löslich; in konz. Schwefelsäure mit moosgrüner Farbe löslich; diese Lösung wird beim Erwärmen rotbraun (R., B., *B.* **40**, 4538).

12. ***α-Oxy-β.β-diphenyl-äthan-α-carbonsäure, α-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäure, β.β-Diphenyl-milchsäure, Benzhydrylglykolsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Zersetzen des Hydrochlorids des β.β-Diphenyl-lactiminoäthyläthers (s. u.) durch Wasser; man verseift den Ester mit überschüssigem alkoh. Kali (WEISE, *A.* **248**, 43, 45). — Nadeln (aus Wasser). Erweicht gegen 150° und schmilzt bei 159°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Geht bei 170° in α-[α-Oxy-β.β-diphenyl-propionyloxy]-β.β-diphenyl-propionsäure (s. u.) über. Liefert mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor im geschlossenen Rohr bei 150° α.α-Diphenyläthan und bei 200° Dibenzyl. — $AgC_{15}H_{13}O_3$ (bei 100°). Niederschlag. — $Pb(C_{15}H_{13}O_3)_2$ (bei 120—130°). Amorpher Niederschlag.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 66°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (W., *A.* **248**, 43).

Acetat des Äthylesters $C_{19}H_{20}O_4 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester (s. o.) und Acetylchlorid (W., *A.* **248**, 44). — Prismen (aus Ligroin). F: 53°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt.

α-[α-Oxy-β.β-diphenyl-propionyloxy]-β.β-diphenyl-propionsäure, O-[β.β-Diphenyl-lactyl]-β.β-diphenyl-milchsäure $C_{30}H_{26}O_5 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von β.β-Diphenyl-milchsäure auf 170° (W., *A.* **248**, 48). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

α-Oxy-β.β-diphenyl-propioniminoäthyläther, β.β-Diphenyl-lactiminoäthyläther $C_{17}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. des Nitrils (S. 349) und 1 Mol.-Gew. absol. Alkohol in

---

[1]) Der Beweis für die Stellung der Oxygruppe im Phenyl beim Präparat von LIEBERMANN, HARTMANN ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BOGERT, MARCUS (*Am. Soc.* **41**, 100) erbracht worden.

absol. Äther mit trocknem Chlorwasserstoff unter Kühlung (W., *A.* **248**, 41). — $C_{17}H_{19}O_2N$ + HCl. Nadeln. F: 135°. Zersetzt sich nach völligem Schmelzen sofort unter Gasentwicklung (Äthylchlorid). Unlöslich in Äther. Löst sich in Wasser, dabei in NH_4Cl und β.β-Diphenyl-milchsäureester zerfallend.

α-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäure-nitril, β.β-Diphenyl-milchsäure-nitril, Diphenylacetaldehyd-cyanhydrin $C_{15}H_{13}ON = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CN$. *B.* Eine äther. Lösung von Diphenylacetaldehyd wird mit etwas über 1 Mol.-Gew. gepulvertem und angefeuchtetem KCN vermischt und dann 1 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,15) allmählich und unter Abkühlen hinzugefügt (W., *A.* **248**, 39). — Dickes Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch konz. Salzsäure beim Kochen sehr unvollkommen verseift.

13. ***6-Oxy-3-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, Phenyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-essigsäure, 6-Oxy-3-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Lacton der Säure (Syst. No. 2467) entsteht beim Erhitzen von Mandelsäure mit p-Kresol und 73%iger Schwefelsäure; es gibt beim Lösen in Natronlauge (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **28**, 990) oder Kochen mit Barytwasser (B., F., *B.* **30**, 129) die entsprechenden Salze der Säure. — Tafeln (aus Benzol). F: 118°; leicht löslich in Alkohol (B., F., *B.* **28**, 991). — $BaC_{15}H_{12}O_3 + 4H_2O$. Verliert bei 125° 3 H_2O (B., F., *B.* **30**, 129).

[Formel: CH_3 am Ring; Ring–CH(CO₂H)–Ring; OH am Ring]

Amid $C_{15}H_{15}O_2N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf das Lacton der 6-Oxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) (CRAMER, *B.* **31**, 2817). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 139—140°.

14. ***2-Oxy-4-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, Phenyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-essigsäure, 2-Oxy-4-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_3$ [1]), s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3·Ring(OH)–CH(CO₂H)–Ring]

Amid $C_{15}H_{15}O_2N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Lacton der Säure (Syst. No. 2467) entsteht beim Erwärmen von Mandelsäure und m-Kresol mit 73%iger Schwefelsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 130); es liefert durch Behandlung mit konz. Ammoniak das Amid (CRAMER, *B.* **31**, 2820). — Prismen (aus Alkohol). F: 163—166°; leicht löslich in Alkohol, weniger in heißem Benzol (C.).

15. ***4'-Oxy-2'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{14}O_3$ (Formel I). *B.* Durch Reduktion des Lactons der 4'.α-Dioxy-2'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Formel II) (Syst. No. 2514) mit Zinkstaub + Natronlauge (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER,

[Formel I: HO–Ring(CH_3)–CH_2–Ring(CO_2H); Formel II: Ring(–CH–, –CO–, über O verbunden)–Ring(CH_3)–OH]

B. **31**, 2794). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168—169°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und siedendem Wasser. — Geht beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure in 3-Oxy-10-oxo-1-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VIII, S. 195) über. — $Ba(C_{15}H_{13}O_3)_2$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

16. ***α-Oxy-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(4), 4'-Methyl-diphenylcarbinol-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1299) mit Zinkstaub und überschüssigem Ammoniak (LIMPRICHT, CLAUSS, *A.* **312**, 95). — Krystalle (aus Wasser) mit $^1/_2$ H_2O. F: 161,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol. — $AgC_{15}H_{13}O_3$. Krystallinischer Niederschlag.

17. ***x-Oxy-x-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(x)*** [x, x, x = 2, 5, 3 oder 5, 2, 4 oder 3, 6, 2], ***6-Oxy-eso-benzyl-m-toluylsäure*** [2]), ***5-Methyl-x-benzyl-salicylsäure*** [3]), ***Benzyl-p-kresotinsäure*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 2 oder 3-Benzyl-p-kresol (Bd. VI, S. 686) mit Kohlendioxyd und Natrium bei 135—140° (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* **11**, 2030; *G.* **8**, 304). — Nadeln (aus Wasser). F: 164—166°.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wurde von STOERMER (*B.* **44**, 1620) diese Konstitution als richtig erkannt.

[2]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

[3]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_3$.

1. ***β-Oxy-α.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, α-Oxy-β.β'-diphenyl-isobuttersäure, α-Oxy-dibenzylessigsäure, Dibenzylglykolsäure*** (Oxatolylsäure) $C_{16}H_{16}O_3 = HO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Verreiben eines Gemenges von Dibenzylketon und KCN unter tropfenweiser Zugabe von rauchender Salzsäure; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—160° im Druckrohr (SPIEGEL, *B.* **13**, 2220; *A.* **219**, 45). Dibenzylglykolsäure entsteht aus Pulvinsäure $C_6H_5\cdot C(CO_2H):C\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5$ / O——CO (Syst. No. 2620) durch Kochen mit Kalilauge (SP., *A.* **219**, 42). Desgleichen beim Kochen des Kaliumsalzes der Vulpinsäure $C_6H_5\cdot C(CO_2\cdot CH_3):C\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5$ / O——CO (Syst. No. 2620) mit Kalilauge (D: 1,05—1,15) (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 69). Beim Kochen von Pulvinon $C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5$ / O——CO (Syst. No. 2484) mit Kalilauge (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 285, 294). — Säulen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). Rhombisch (SP., *B.* **14**, 1687; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 253). F: 157—158° (C., E.), 156—157° (SP., *B.* **13**, 2219; *A.* **219**, 42), 154° (M., ST.). Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Äther und in kochendem Alkohol (M., ST.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge (D: 1,2—1,3) in Oxalsäure und Toluol (M., ST.). Wird durch Einw. von PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser in Phosphorsäure-mono-[β.β'-diphenyl-α-carboxy-isopropylester] (s. u.) übergeführt (SP., *B.* **13**, 2219; *A.* **219**, 43). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyl-dibenzylglykolsäure (SP., *B.* 14, 1688; *A.* **219**, 47). — $AgC_{16}H_{15}O_3$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag (M., ST.). — $Ba(C_{16}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (M., ST.). — $Pb(C_{16}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Kaum löslich in Wasser (M., ST.).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ oder $C_{32}H_{28}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Acetyldibenzylglykolsäure (s. u.) auf 190—200° (SPIEGEL, *B.* **14**, 1688; *A.* **219**, 48). — Prismen (aus Benzol durch Ligroin). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, in heißem Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin; wird schon von kalter Sodalösung in Dibenzylglykolsäure übergeführt.

Acetyl-dibenzylglykolsäure $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzylglykolsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL, *B.* **14**, 1688; *A.* **219**, 47). — Blättchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 106°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert bei 200° die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ oder $C_{32}H_{28}O_4$ (s. o.).

Phosphorsäure-mono-[β.β'-diphenyl-α-carboxy-isopropylester], Mono-[β.β'-diphenyl-α-carboxy-isopropyl]-phosphorsäure $C_{16}H_{17}O_6P = (HO)_2OP\cdot O\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der Dibenzylglykolsäure (s. o.) mit PCl_5 auf dem Wasserbade und Eingießen des Produktes in Wasser (SPIEGEL, *B.* **13**, 2219; *A.* **219**, 43). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 160°. Löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Wasser.

Dibenzylglykolsäure-methylester $C_{17}H_{18}O_3 = HO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (SPIEGEL, *B.* **14**, 1687; *A.* **219**, 47). — Nadeln (aus Ligroin). F: 71° (SP.), 71—72° (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 285). Leicht löslich in Alkohol Äther und Benzol (SP.).

Dibenzylglykolsäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_3 = HO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoh. Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff und nachfolgendes Erhitzen (MÖLLER, STRECKER, *A.* **113**, 73). Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (M., ST.). — Säulen (aus Alkohol). F: 45,5°. Unlöslich in Ammoniak und Alkalicarbonaten.

Dibenzylglykolsäure-amid $C_{16}H_{17}O_2N = HO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (SPIEGEL, *B.* **14**, 1688; *A.* **219**, 45). — Nadeln (aus Benzol). F: 192—193°. Unlöslich in Äther. — Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren; wird von Salzsäure erst bei 140—160° zu Dibenzylglykolsäure verseift.

Dibenzylglykolsäure-nitril, Dibenzylketon-cyanhydrin $C_{16}H_{15}ON = HO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Flache Rhomben (aus Alkohol). Erweicht bei 110° und wird bei 113° unter Zersetzung flüssig (SPIEGEL, *B.* **13**, 2220; *A.* **219**, 44). — Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Kalilauge in HCN und Dibenzylketon. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—130° Dibenzylglykolsäureamid, auf 140—160° Dibenzylglykolsäure.

α-Phenylsulfon-dibenzylessigsäure-äthylester $C_{24}H_{24}O_4S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Phenylsulfon-β-phenyl-propionsäure-äthylester (S. 258), Natriumäthylat und Benzylchlorid beim Erhitzen auf 100° (MICHAEL, COMEY, *Am.* **5**, 119; MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 69). — Tafeln (aus Alkohol). F: 118°; mäßig löslich in kaltem Alkohol

(M., P.). — Wird durch 6-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kali auf 160° in α-Benzyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 699), Benzolsulfinsäure und Alkohol zerlegt (M., P.).

α-Phenylsulfon-dibenzylessigsäure-nitril $C_{22}H_{19}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfonessigsäurenitril (Bd. VI, S. 316), Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbad (TROEGER, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—157,5°. Schwer löslich in Alkohol.

α-[4-Chlor-phenylsulfon]-dibenzylessigsäure-nitril $C_{22}H_{18}O_2NClS = C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, Benzylchlorid und Natriumäthylat in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 328). — Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 125°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

α-[4-Brom-phenylsulfon]-dibenzylessigsäure-nitril $C_{22}H_{18}O_2NBrS = C_6H_4Br \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbad (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 329). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

α-[4-Jod-phenylsulfon]-dibenzylessigsäure-nitril $C_{22}H_{18}O_2NIS = C_6H_4I \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus [4-Jod-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, Benzylchlorid, Natriumäthylat und Alkohol auf dem Wasserbad (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 330). — Nadeln oder Flitter (aus Alkohol). F: 166°.

α-[Naphthyl-(1)-sulfon]-dibenzylessigsäure-nitril $C_{26}H_{21}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus α-Naphthylsulfonessigsäurenitril (Bd. VI, S. 624), alkoh. Natriumäthylat und Benzylchlorid auf dem Wasserbad (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 331). — Kryställchen (aus heißem Alkohol). F: 180°.

α-[Naphthyl-(2)-sulfon]-dibenzylessigsäure-nitril $C_{26}H_{21}O_2NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthylsulfonessigsäurenitril (Bd. VI, S. 662), Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylat (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 332). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 177°. Schwer löslich in Alkohol.

α-[2-Methoxy-phenylsulfon]-dibenzylessigsäure-nitril $C_{23}H_{21}O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus [2-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 795), Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylat (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 334). — Kryställchen. F: 123°.

α-[4-Methoxy-phenylsulfon]-dibenzylessigsäure-nitril $C_{23}H_{21}O_3NS = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 863), Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylat (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 335). — Kryställchen. F: 119°.

α-[4-Äthoxy-phenylsulfon]-dibenzylessigsäure-nitril $C_{24}H_{23}O_3NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus [4-Äthoxy-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylat (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 333). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 119°.

α-[4-Methoxy-phenylsulfon]-dibenzylthioessigsäure-amid $C_{23}H_{23}O_3NS_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot C(SH){:}NH$. *B.* Aus α-[4-Methoxy-phenylsulfon]-dibenzylessigsäure-nitril und alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr im Wasserbad (T., V., *J. pr.* [2] **72**, 339). — Gelblichweiße Kryställchen. F: 114°.

2. ***α-Oxy-β.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-β.γ-diphenyl-buttersäure*** $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

β.γ-Dibrom-α-oxy-β.γ-diphenyl-buttersäure $C_{16}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Lacton der β-Brom-α.γ-dioxy-β.γ-diphenyl-buttersäure (Syst. No. 2514) beim Bromieren von α-Oxy-β.γ-diphenyl-β-propylen-α-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (S. 361) in Chloroformlösung (ERLENMEYER jun., ARBENZ, *A.* **333**, 232). — Krystalle (bei vorsichtiger Krystallisation aus Chloroform). Bräunt sich gegen 140°, zersetzt sich bei 144°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Alkohol das Lacton der γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \text{——} CH \cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; CO \cdot CO \cdot O \end{array}$$

(Syst. No. 2483).

3. ***α-Oxy-α.β-diphenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-α.β-diphenyl-buttersäure*** $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von α-Oxy-α.β-diphenyl-vinylessigsäure (S. 362) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 137). — Tafeln (aus Benzol). F: 134—136°.

4. ***α′-Oxy-2′-methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2)*** $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduzieren von 2-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2′) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1299) mit Natriumamalgam (BETHMANN, *B.* **32**, 1111). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 137° unter Aufschäumen. Ziemlich schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Durch Erhitzen des Kaliumsalzes entsteht 2′-Methyl-stilben-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 700), während die freie Säure bei 150°

sowie beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung in 3-o-Tolyl-isocumarin-dihydrid-(3.4) $C_6H_4<\overset{CH_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{\underset{CO\cdot O}{}}$ (Syst. No. 2467) übergeht.

5. *α-Oxy-3'-methyl-dibenzyl-carbonsäure-(2)* $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz bildet sich bei der Reduktion des Kaliumsalzes der 3'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1299) mit überschüssigem Natriumamalgam (LIECK, *B.* **38**, 3854). — Bei 1-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes im Äthylbenzoat-Bad auf 215° entsteht das Kaliumsalz der 3'-Methyl-stilben-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 700).

6. *γ-Oxy-γ.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ.γ-diphenyl-buttersäure* $C_{16}H_{16}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton dieser Säure (Syst. No. 2467) entsteht neben α.β-Dibenzoyl-äthan (Bd. VII, S. 773) beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein auf 20—25° gehaltenes Gemisch aus Succinylchlorid und Benzol (AUGER, *Bl.* [2] **49**, 346; *A. ch.* [6] **22**, 313); man verseift das Lacton durch Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge im Wasserbad (A., *A. ch.* [6] **22**, 315). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 145°, dabei in das Lacton übergehend. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba(C_{16}H_{15}O_3)_2$. Tafeln.

7. *α-Oxy-4.4'-dimethyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, α-Oxy-p.p-ditolylessigsäure, p.p-Ditolylglykolsäure, 4.4'-Dimethyl-benzilsäure, p-Tolilsäure* $C_{16}H_{16}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-äthylester-chlorid auf 2 Mol.-Gew. p-Tolylmagnesiumbromid und Ansäuern des Reaktionsproduktes; man verseift den Äthylester mit alkoh. Kalilauge (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1201; *Bl.* [3] **29**, 951). Durch Kochen von 4.4'-Dimethyl-benzoin in 20%iger Kalilauge unter Durchsaugen von Luft (GISIGER, *B.* **39**, 3589). Beim Erhitzen von 4.4'-Dimethyl-benzil mit Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **347**, 364). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 131° (GA.), 131—132° (GR.), 135° (GI.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in den neutralen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin (GR.). Gibt mit konz. Schwefelsäure purpurne Färbung (GR.). — $Ba(C_{16}H_{15}O_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol) (GI.).

Verbindung $[C_{16}H_{14}O_2]_x$ (?) („Ditolylglykolid"). *B.* Aus Glyoxylsäure, Toluol und konz. Schwefelsäure (BOETTINGER, *Ar.* **233**, 111, 116). — Krystalle. F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser.

O-Acetyl-4.4'-dimethyl-benzilsäure $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Dimethyl-benzilsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° (GISIGER, *B.* **39**, 3589). — Kryställchen (aus Petroläther). F: 92°. Leicht löslich. Leicht verseifbar.

4.4'-Dimethyl-benzilsäure-methylester $C_{17}H_{18}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 4.4'-Dimethyl-benzilsäure mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 140° (GISIGER, *B.* **39**, 3589). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Anhydrid der 4.4'-Dimethyl-benzilsäure $C_{32}H_{30}O_5$. *B.* Durch halbstündiges Erhitzen der 4.4'-Dimethyl-benzilsäure auf 150° (GATTERMANN, *A.* **347**, 365). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 164°.

8. ***Säure*** $C_{16}H_{16}O_3$ ***aus Reten*** s. Bd. V, S. 684.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{18}O_3$.

1. *γ-Oxy-α.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxy-α.δ-diphenyl-n-valeriansäure, Tetrahydrocornicularsäure* $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr., möglichst neutral gehaltenen Lösung von Hydrocornicularsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1299) mit Natriumamalgam (SPIEGEL, *A.* **219**, 35). Das Lacton (Syst. No. 2467) entsteht beim Kochen von α.δ-Diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure mit Eisessig und Schwefelsäure; es löst sich in heißem Barytwasser zum Bariumsalz der Säure (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 239). — Dickflüssiges Öl. Löst sich, frisch gefällt, noch in Soda, geht aber beim Stehen oder nach einmaligem Aufkochen darin in das Lacton über (SP.). — $AgC_{17}H_{17}O_3$. Weißer amorpher Niederschlag. Löslich in viel siedendem Wasser unter Zersetzung; ziemlich lichtbeständig (TH., M.).

2. *α-Oxy-β-methyl-α.α-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-α.α-dimethyl-β.β-diphenyl-propionsäure, β-Oxy-β.β-diphenyl-pivalinsäure* $C_{17}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{19}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzophenon und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von Zink in Benzol oder einem anderen Lösungsmittel (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 598). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101°.

6. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_3$.

1. ***δ-Oxy-β-methyl-γ.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, γ-Oxy-α.α-dimethyl-β.γ-diphenyl-buttersäure*** $C_{18}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Säure (Syst. No. 2467) entsteht durch Kochen von α.β-Diphenyl-äthylenoxyd-α-carbonsäure-β-isobuttersäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \\ |{>}O \\ C_6H_5\cdot C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2601) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 311), sowie durch Kochen von α-Desyl-isobuttersäure (Syst. No. 1299) mit Natrium und Alkohol und Ansäuern der mit Wasser verd. Lösung (J., M.). Das Lacton liefert mit alkoh. Kalilauge das Kaliumsalz der Säure (J., M.). — Das Kaliumsalz dissoziiert beim Erwärmen der wäßr. Lösung unter Bildung der Säure, welche sofort das Lacton regeneriert. — Bei Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung in der Kälte entsteht α-Desyl-isobuttersäure.

2. ***γ-Oxy-γ.γ-di-p-tolyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ.γ-di-p-tolyl-buttersäure*** $C_{18}H_{20}O_3 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der Säure $\begin{matrix} H_2C\cdot C(C_6H_4\cdot CH_3)_2 \\ | \qquad\qquad {>}O \\ H_2C\text{———}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2467) entsteht neben α.β-Di-p-toluyl-äthan (Bd. VII, S. 777) aus Toluol und Bernsteinsäuredichlorid in Gegenwart von $AlCl_3$; ihre Salze entstehen beim Lösen des Lactons in Alkalien (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 116, 117). — $NaC_{18}H_{19}O_3$. Krystalle (aus heißem Wasser). — $Ba(C_{18}H_{19}O_3)_2$. Asbestartige Nadeln (aus heißem Wasser).

3. ***α-Oxy-2.3.4.6-tetramethyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, Phenyl-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-glykolsäure*** $C_{18}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man lagert an Benzoylisodurol (Bd. VII, S. 461) Blausäure an und verseift das entstandene Cyanhydrin mit alkoh. Kalilauge (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* [2] **42**, 172). — Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $AgC_{18}H_{19}O_3$.

(Formel: C_6H_5—C(OH)(CO_2H)—$C_6H(CH_3)_4$ mit CH_3-Gruppen in 2.3.4.6)

7. α-Oxy-4.4'-diisopropyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, Bis-[4-isopropyl-phenyl]-glykolsäure, 4.4'-Diisopropyl-benzilsäure, Cuminilsäure $C_{20}H_{24}O_3 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot CO_2H$.

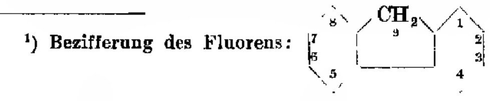
B. Beim Eintragen von 1 Tl. Cuminil (Bd. VII, S. 778) in 10 Tle. mit wenig Wasser versetztes, schmelzendes Kali neben wenig p-Cuminsäure (Bd. IX, S. 546) (BÖSLER, *B.* **14**, 326). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 119—120°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbrote Färbung. — Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure p-Cuminsäure und ein indifferentes Öl. — $Ba(C_{20}H_{23}O_3)_2$.

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_3$.

1. ***9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(4)***[1] $C_{14}H_{10}O_3 = HO\cdot HC{<}\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 20 g Zinkstaub in die Lösung von 10 g Fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1300) in 80 ccm 10%igem Ammoniak (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 284). — Krystalle (aus Wasser oder aus Benzol). F: 203°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe. — Wird durch alkal. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte zu Fluorenon-carbonsäure-(4) oxydiert. Bei der Reduktion durch Jodwasserstoffsäure + Phosphor entsteht Fluoren.

Amid $C_{14}H_{11}O_2N = HO\cdot C_{13}H_8\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid in essigsaurer Lösung mit Zink (WEGERHOFF, *A.* **252**, 29). — Blättchen (aus Wasser). F: 206—210°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

[1]) Bezifferung des Fluorens: 

2. ***9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9)*** [1], ***a-Oxy-diphenylenessigsäure, Diphenylenglykolsäure*** $C_{14}H_{10}O_3 = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C<\frac{OH}{CO_2H}$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Alkalilauge (BAEYER, FRIEDLÄNDER, *B.* **10**, 126; *FR.*, *B.* **10**, 534; R. ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* **11**, 211; vgl. SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3757). Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Barytwasser (STAUDINGER, *B.* **39**, 3063). — *Darst.* Aus Phenanthrenchinon durch Natronlauge: STAU., *B.* **39**, 3062. — Blättchen mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei raschem Erhitzen bei 125° (STAU., *B.* **39**, 3063). Verliert bei 80° das Krystallwasser (BAEYER, FR.). Schmilzt wasserfrei bei 166° (STAU., *B.* **39**, 3063). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich (FR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,00 \times 10^{-3}$ (LOVÉN, *Ph. Ch.* **19**, 464). — Wird von Chromsäuregemisch quantitativ zu Diphenylenketon (Bd. VII, S. 465) oxydiert (BAEYER, FR.; FR.). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 140° wird Diphenylenessigsäure (Bd. IX, S. 690) gebildet (FR.). Diese Säure entsteht auch beim Kochen einer Eisessiglösung der Diphenylenglykolsäure mit rotem Phosphor und etwas Jod (STAU., *B.* **39**, 3064). Beim Erhitzen von Diphenylenglykolsäure mit 35 Tln. $SbCl_5$ im geschlossenen Rohr auf 160—360° entsteht Perchlorbenzol neben wenig Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$ (MERZ, WEITH, *B.* **16**, 2872). Diphenylenglykolsäure liefert in Eisessig mit HCl keine Diphenylenchloressigsäure (STAU., *B.* **39**, 3061). Gibt mit PCl_5 oder PCl_3 phosphorhaltige Produkte, die beim Kochen mit Natronlauge die Säure teilweise zurückliefern; bei der Einw. von PCl_5 in Chloroform unter guter Kühlung entsteht neben phosphorhaltigen Produkten Diphenylenchloressigsäurechlorid (STAU., *B.* **39**, 3063). Diphenylenglykolsäure wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (SCH., BAUER). Beim Erhitzen mit Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 160° tritt fast quantitativ Spaltung in CO_2 und Fluorenol ein (FR.). Diphenlenglykolsäure spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bis auf 180° CO ab (BISTRZYCKI, SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 53; vgl. KLINGER, STANDKE, *B.* **22**, 1215). Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Diphenylenglykolsäure entsteht Diphenylenglykolsäure-äthylester (FR.; STAU., *B.* **39**, 3061). Beim Kochen von Diphenylenglykolsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht 9-Acetoxy-fluoren (Bd. VI, S. 692) neben sehr geringen Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 208—209° [2] (SCH., MEZGER; vgl. SCH., STÜTZEL, *A.* **370**, 4 Anm.). — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (BAEYER, FR.).

Säure $C_{27}H_{20}O_3 = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C(CO_2H)\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$ (?) s. S. 344.

Säure $C_{40}H_{30}O_4 = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C(CO_2H)\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$ oder $\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C(CO_2H)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ s. S. 344.

9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_{13}H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der methylalkoholischen Lösung der 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) durch Einleiten von Chlorwasserstoff (STAUDINGER, *B.* **39**, 3061) oder durch Kochen mit rauchender Salzsäure am Rückflußkühler (SCHMIDT, MEZGER, *B.* **39**, 3897). — Säulen (aus 60%igem Alkohol). F: 158—160° (SCH., M.), 160° (ST.). Löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol (SCH., M.).

9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{13}H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9)-methylesters mit Acetanhydrid am Rückflußkühler (SCHMIDT, MEZGER, *B.* **39**, 3898). — Blättchen (aus Alkohol). F: 147° bis 148°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol.

9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester $C_{16}H_{14}O_3 = HO\cdot C_{13}H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) (FRIEDLÄNDER, *B.* **10**, 534; STAUDINGER, *B.* **39**, 3061) oder durch Kochen der alkoh. Lösung der Säure mit rauchender Salzsäure am Rückflußkühler (SCHMIDT, MEZGER, *B.* **39**, 3898). — Prismen (aus verd. Alkohol). Triklin pinakoidal (FR., *J.* **1882**, 366; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**. 430). F: 92° (FR., *B.* **10**, 534), 92—93° (ST.), 96° (SCH., M.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (SCH., M.). — Gibt mit PCl_5 9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester (ST.).

9-Acetoxy-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{13}H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester mit Essigsäureanhydrid

[1]) Vgl. die Fußnote S. 353.

[2]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE, *B.* **59**, 631.

(SCHMIDT, MEZGER, *B.* **39**, 3899). — Prismen (aus Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2-Brom-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_9O_3Br = HO \cdot C_{13}H_7Br \cdot CO_2H$. *B.* Neben wenig 2-Brom-fluorenon beim Erwärmen von 2 g 2-Brom-phenanthrenchinon mit 200 ccm 10%iger wäßr. Kalilauge auf 80—90° (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3750). — Nadeln. F: 213° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom entsteht 2-Brom-9-acetoxy-fluoren.

2.7-Dibrom-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_{13}H_6Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon mit 200 ccm 20%iger wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3753). — Nädelchen. F: ca. 280° (Zers.).

x.x-Dibrom-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_8O_3Br_2 = HO \cdot C_{13}H_6Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man suspendiert 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) in Wasser und trägt in der Kälte allmählich Brom ein (FRIEDLÄNDER, *B.* **10**, 537). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 225°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Wird von Chromsäuregemisch leicht in CO_2 und ein Dibromfluorenon gespalten.

Äthylester $C_{16}H_{12}O_3Br_2 = HO \cdot C_{13}H_6Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte alkoh. Lösung der bei 225° schmelzenden x.x-Dibrom-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) (FRIEDLÄNDER, *B.* **10**, 537). — Prismen (aus Äther). F: 150—151°.

2-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_9O_5N = HO \cdot C_{13}H_7(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 20 Minuten langem Erwärmen von 4 g 2-Nitro-phenanthrenchinon mit 400 ccm 10%iger Kalilauge auf 65° (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3740). — Gelbbraune Prismen. F: 160—161° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen, ziemlich in Äther, Chloroform, Benzol, leicht in Äthylalkohol, Methylalkohol und in Aceton. Die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen zunächst smaragdgrün, dann tief blauviolett. — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom wird 2-Nitro-9-acetoxy-fluoren gebildet.

3-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_9O_5N = HO \cdot C_{13}H_7(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 3-Nitro-fluorenon beim Erwärmen von 3-Nitro-phenanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge auf 40° (SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3691). — Krystalle. F: 239—240°.

4-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_9O_5N = HO \cdot C_{13}H_7(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-phenanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge auf 65° (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3741). — Nadeln (aus Wasser). F: 156—158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen; leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform. Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen grün, dann kornblumenblau. — Beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht 4-Nitro-fluorenon neben der Verbindung $C_{26}H_{14}O_3N_2$ (s. u.). Beim Kochen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrom wird 4-Nitro-9-acetoxy-fluoren gebildet.

Verbindung $C_{26}H_{14}O_3N_2$. *B.* Neben 4-Nitro-fluorenon beim Kochen von 4-Nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Wasser (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3742). — Geldgelbe Nädelchen (aus siedendem Eisessig) F: 300°. Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln.

7-Brom-2-nitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_8O_5NBr = HO \cdot C_{13}H_6Br(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Brom-2-nitro-phenanthrenchinon mit der 100-fachen Menge 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3755). — Rotbraunes Pulver. Zersetzt sich von ca. 160° an, schmilzt bei 230° unter stürmischer Gasentwicklung. Schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Chloroform, sehr wenig in Benzol. Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen violett.

2.7-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_8O_7N_2 = HO \cdot C_{13}H_6(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 15 Minuten langem Schütteln von 5 g 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon mit 500 ccm 10%iger Kalilauge, neben einem grüngelben Produkt (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3744). Beim Nitrieren von 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) (SCHULTZ, *A.* **203**, 105). — Nädelchen. Färbt sich bei ca. 130° rotbraun, schmilzt bei ca. 280° unter lebhafter Gasentwicklung (SCHM., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol und Aceton; die gelben Lösungen färben sich an der Luft rotgelb (SCHM., B.). Die alkoh. Lösung scheidet beim Stehen rotgelbe Flocken ab (SCHM., B.). Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen tief braun gefärbt (SCHM., B.). Die Lösung in verd. Natronlauge färbt sich unter Abscheidung gelber Flocken an der Luft gelb (SCHM., B.). — Beim Kochen mit Wasser (SCHM., B.) oder bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (SCHULTZ) wird 2.7-Dinitro-fluorenon gebildet. Diese Verbindung entsteht auch beim Erwärmen der 2.7-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) mit Essigsäureanhydrid unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff; im Wasserstoffstrom wird dagegen 2.7-Dinitro-9-acetoxy-fluoren gebildet (SCHM., B.). — Schmeckt intensiv bitter (SCHM., B.).

4.5-Dinitro-9-oxy-fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_8O_7N_2 = HO\cdot C_{13}H_6(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon mit $10^0/_0$iger Kalilauge (SCHMIDT, BAUER, *B.* **38**, 3747). — Bräunlichgelbe Nädelchen. F: ca. 140° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Benzol, ziemlich leicht in Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform, sehr leicht in Aceton; die hellgelben Lösungen färben sich an der Luft rotgelb. Die rotgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen bleibend purpurrot (Unterschied von der 2.7-Dinitrosäure). — Zersetzt sich in wäßr. Lösung beim Erwärmen. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Wasserstoffstrom entsteht 4.5-Dinitro-9-acetoxy-fluoren; bei Gegenwart von Luft wird 4.5-Dinitro-fluorenon gebildet.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***2-Oxy-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure, α-[2-Oxy-phenyl]-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Neben ihrem Lacton [2-Oxo-3-benzal-cumaran (O = 1) (Syst. No. 2468)] beim Erhitzen von 2-oxy-phenylessigsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 100° (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 834). Durch Erhitzen ihres Lactons mit alkoh. Kalilauge (Cz., v. K., L.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 155° unter Übergang in das entsprechende Lacton. — Liefert mit Bromessigsäureester in alkoh.-alkalischer Lösung 2-Carboxymethoxy-stilben-α-carbonsäure (s. u.). — Natriumsalz. Wenig löslich.

2-Methoxy-stilben-α-carbonsäure, α-[2-Methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Methoxy-phenyl-essigsäure, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 100° (Cz., v. K., L., *B.* **42**, 832). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. — Wird durch Natriumamalgam zu 2-Methoxy-dibenzyl-α-carbonsäure (S. 346) reduziert.

2-Carboxymethoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{17}H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2-Oxy-stilben-α-carbonsäure 12 Stdn. mit Bromessigsäure-äthylester und Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade, gibt festes Ätzkali hinzu und kocht nochmals 2 Stdn. (Cz., v. K., L., *B.* **42**, 837). — Blättchen (aus Chloroform). F: 204° bis 205°. Schwer löslich in Chloroform. — Wird durch Natriumamalgam zu 2-[Carboxy-methoxy]-dibenzyl-α-carbonsäure (S. 346) reduziert.

2'-Nitro-2-methoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro α-[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 22—24-stdg. Erhitzen von bei 120° getrocknetem 2-methoxy-phenylessigsaurem Natrium mit der berechneten Menge 2-Nitro-benzaldehyd und der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 100° (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 167). — Gelbliche Täfelchen (aus Alkohol). F: 219—220° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Wird durch $FeSO_4$ + Ammoniak zu 2'-Amino-2-methoxy-stilben-α-carbonsäure reduziert.

2. ***4-Oxy-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, α-[4-Oxy-phenyl]-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

2'-Nitro-4-methoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit bei 120° getrocknetem 4-methoxy-phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 100° unter Druck (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 172). — Prismen (aus Toluol), Blättchen (aus Alkohol). F: 177° (korr.) (Zers.). Löslich in 3 Tln. siedendem Alkohol, noch leichter in Nitrobenzol und Eisessig, schwerer in Toluol, Benzol, Äther, Aceton, Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Wird durch $FeSO_4$ + Ammoniak zu 2'-Amino-4-methoxy-stilben-α-carbonsäure reduziert.

2'-Nitro-4-äthoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-α-[4-äthoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{15}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus molekularen Mengen von 2-Nitro-benzaldehyd und dem getrockneten Natriumsalz der 4-Äthoxy-phenylessigsäure bei eintägigem Erhitzen unter Rückfluß auf 130—150° oder bei 4—5-stdg. Erhitzen in Druckflaschen auf 100° (WERNER, *A.* **322**, 152). — Bernsteingelbe prismatische Krystalle (aus Eisessig oder Toluol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, etwas schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

2'-Nitro-4-methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 2-Nitro-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Methoxy-benzylcyanid und 2-Nitro-benzaldehyd in Natriumäthylatlösung (PSCHORR, WOLFES, *B.* **32**, 3400). — Gelbe Nadeln (aus Toluol oder Alkohol). F: 162° (korr.). Unzersetzt sublimierbar. Löslich in 260 Tln. siedendem Alkohol, in 120 Tln. siedendem Toluol, schwerer in Chloroform und Äther, fast unlöslich in Ligroin und Wasser. — Geht durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in 2-Amino-3-[4-methoxy-phenyl]-chinolin über. Wird von alkoh. Kalilauge in N-Anisoyl-anthranilsäure übergeführt.

3. *2'-Oxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Oxy-α-phenyl-zimtsäure* $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

2'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von Salicylaldehyd-methyläther mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (FUNK, v. KOSTANECKI, *B.* **38**, 940). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187°. — Liefert beim Destillieren 3-Phenyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2468). Läßt sich durch mehrtägiges Behandeln mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Eintragen des Reaktionsproduktes in siedende Sodalösung in 2-Methoxy-stilben (Bd. VI, S. 693) überführen.

2'-Acetoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Acetoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 3-Phenyl-cumarin (Syst. No. 2468) beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid (OGLIALORO, *G.* **9**, 428; *J.* **1879**, 731). — Nadeln (aus kochendem Wasser). Erweicht bei 170—180° unter Zersetzung [wahrscheinlich unter Bildung von Phenylcumarin]. Löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in kaltem Wasser. — $AgC_{17}H_{13}O_4$. Nadeln (aus Wasser).

2'-Oxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 2-Oxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Benzylcyanid in alkoh.-alkalischer Lösung (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 3165). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 104°. — Wird durch siedendes Wasser, Alkalien oder Säuren zu 3-Phenyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2468) verseift. Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{10}ONBr_3$ (?) (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{10}ONBr_3$ (?). *B.* Aus 2-Oxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril (s. o.) und Brom in Chloroform (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 3166). — Nadeln (aus Chloroform). F: 135°. Färbt sich an der Luft gelb. — Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure tritt Zersetzung ein unter Bromentwicklung.

2'-Äthoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 2-Äthoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Salicylaldehyd-äthyläther und Benzylcyanid in Natriumäthylatlösung (BISTRZYCKI, STELLING, *B.* **34**, 3087). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, sonst leicht löslich. — Liefert in CS_2 mit überschüssigem Brom α.β-Dibrom-α-phenyl-β-[x-brom-2-äthoxy-phenyl]-propionsäure-nitril (S. 346).

Glykosid des 2'-Oxy-stilben-α-carbonsäure-nitrils $C_{21}H_{21}O_6N = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$ s. bei Helicin, Syst. No. 4776.

4. *3'-Oxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[3-oxy-phenyl]-acrylsäure, 3-Oxy-α-phenyl-zimtsäure* $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen von 1 Tl. trocknem phenylessigsaurem Natrium mit 1 Tl. 3-Oxy-benzaldehyd und 10 Tln. Essigsäureanhydrid und Kochen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge (WERNER, *B.* **28**, 1998). — Nädelchen (aus Wasser). F: 172° (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4132 Anm.). Unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (W.). — Zerfällt beim Erhitzen auf etwa 240° in CO_2 und 3-Oxy-stilben (W.). Reagiert nicht mit Diazoverbindungen (B., St.). — $AgC_{15}H_{11}O_3$. Nadeln (aus Wasser). Färbt sich am Licht braun (W.). — $Ca(C_{15}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — $Ba(C_{15}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Prismen (W.).

3'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure, 3-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (FUNK, v. KOSTANECKI, *B.* **38**, 940 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°.

3'-Oxy-stilben-α-carbonsäure-äthylester, 3-Oxy-α-phenyl-zimtsäure-äthylester $C_{17}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff (WERNER, *B.* **28**, 1999). — Federförmige Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 183°.

3'-Oxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 3-Oxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd und Benzylcyanid mit Natriumäthylat oder wäßr.-alkoh. Natronlauge (BISTRZYCKI, STELLING, *B.* **34**, 3085). — Täfelchen (aus Eisessig + etwas Wasser). F: 106—107°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, heißem Benzol, schwerer in siedendem CS_2. — Reagiert mit überschüssigem Brom in Chloroform unter HBr-Entwicklung; das Prod. spaltet im Vakuum weiter HBr ab und geht beim Umkrystallisieren aus Chloroform-Lösung in ein Dibromderivat $C_{15}H_9ONBr_2$ (?) [Prismen; F: 182°] über.

3'-Äthoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 3-Äthoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Äthoxy-benzaldehyd und Benzylcyanid in Natriumäthylatlösung (B., St., *B.* **34**, 3087). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 72°.

Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, kaltem Benzol, CS_2. — Liefert in Chloroform mit überschüssigem Brom x.x-Dibrom-3-äthoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril (s. u.).

3'-Acetoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 3-Acetoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76° (B., St., *B.* **34**, 3086).

x.x-Dibrom-3-äthoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril $C_{17}H_{13}ONBr_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf in Chloroform gelöstes 3-Äthoxy-α-phenyl-zimtsäurenitril (B., St., *B.* **34**, 3087). — Blättchen oder Nädelchen (aus Alkohol). F: 119°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

2'-Nitro-3'-methoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid auf 100° (Pschorr, Jaeckel, *B.* **33**, 1826). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 226—227° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Toluol (ca. 1:60) und Äther, kaum löslich in Wasser und Ligroin.

4'-Nitro-3'-acetoxy-stilben-α-carbonsäure, 4-Nitro-3-acetoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{13}O_6N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus phenylessigsaurem Natrium und 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 62) in Gegenwart von Acetanhydrid (Pschorr, *B.* **39**, 3123). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 254° (korr.). — Gibt bei der Reduktion durch $FeSO_4$ und NH_3 4-Amino-3-oxy-α-phenyl-zimtsäure.

6'-Nitro-3'-oxy-stilben-α-carbonsäure, 6-Nitro-3-oxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus phenylessigsaurem Natrium und 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (Pschorr, *B.* **39**, 3122). — Täfelchen (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 219—220°.

6'-Nitro-3'-methoxy-stilben-α-carbonsäure, 6-Nitro-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 64 Tln. 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd mit 56 Tln. bei 120° getrocknetem phenylessigsaurem Natrium und 350 Tln. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Gefäß auf 100° (Pschorr, Seydel, *B.* **34**, 4000). — Blättchen (aus Alkohol). F: 165—166° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, Toluol, Ligroin, sonst leicht löslich. Löslich in 2—3 Tln. absol. Alkohol oder in ca. 6 Tln. 50%igem Alkohol.

5. ***4'-Oxy-stilben-α-carbonsäure***, *α-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure*, ***4-Oxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Acetoxy-α-phenyl-zimtsäure (s. u.) durch Kochen mit verd. Natronlauge (Zincke, Geibel, *A.* **349**, 110). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 223° unter CO_2-Abspaltung. Schwer löslich in Benzol und Benzin, ziemlich leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig.

4'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure, 4-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Anisaldehyd und phenylessigsaurem Natrium (Oglialoro, *G.* **9**, 533; *J.* **1879**, 731). — Prismen (aus Alkohol). F: 188—189°. Wenig löslich in Wasser, mäßig in Äther. — Zersetzt sich bei höherer Temperatur in CO_2 und 4-Methoxy-stilben, ebenso beim Erwärmen mit Barytwasser.

4'-Acetoxy-stilben-α-carbonsäure, 4-Acetoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5—6-stdg. Kochen von 10 Tln. 4-Oxy-benzaldehyd mit 15 Tln. phenylessigsaurem Natrium und 50 Tln. Essigsäureanhydrid (Zincke, Geibel, *A.* **349**, 110, 111). — Nadeln (aus Benzol). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. — Wird durch Kochen mit verd. Natronlauge zu 4-Oxy-α-phenyl-zimtsäure (s. o.) verseift.

4'-Oxy-stilben-α-carbonsäure-methylester, 4-Oxy-α-phenyl-zimtsäure-methylester $C_{16}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-α-phenyl-zimtsäure durch Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure (Z., G., *A.* **349**, 111). — Blättchen (aus Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

4'-Acetoxy-stilben-α-carbonsäure-methylester, 4-Acetoxy-α-phenyl-zimtsäure-methylester $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nädelchen. F: 108°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (Z., G., *A.* **349**, 111).

Schwerlösliches 4'-Oxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, schwerlösliches 4-Oxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. (Wahrscheinlich stereoisomer mit der im folgenden Artikel behandelten Verbindung.) *B.* Durch einstündiges Schütteln von 3,7 g 4-Oxy-benzaldehyd, 3,5 g Benzylcyanid, 9 g 30%iger Natronlauge und 9 ccm Wasser, Zufügen von 10 ccm Alkohol, abermaliges einstündiges Schütteln und 24-stdg. Belichten des Gemisches (Bistrzycki, Stelling, *B.* **34**, 3085). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 190—191°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, CS_2.

Leichtlösliches 4'-Oxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, leichtlösliches 4-Oxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. (Wahrscheinlich stereoisomer mit der im vorangehenden Artikel behandelten Verbindung.) *B.* Wurde einige Male erhalten durch Kondensation von 3 g 4-Oxy-benzaldehyd und 3 g Benzylcyanid mit Natriumäthylatlösung in Alkohol; konnte aber später nicht wieder erhalten werden (BISTRZYCKI, STELLING, *B.* **34**, 3084). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer in Ligroin.

4'-Methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 4-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{13}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Anisaldehyd mit Benzylcyanid und Natriumäthylat (FROST, *A.* **250**, 159). — Nadeln. F: 93° (FROST). — Beim Eingießen von 300 g absol. Alkohol in ein Gemisch von 30 g des Nitrils mit 75 g Natrium entsteht β-Phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propylamin (Syst. No. 1859); beim Eintragen von 70 g Natrium in die siedende Lösung von 30 g des Nitrils in 600 g Alkohol wird α-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 683) gebildet (FREUND, REMSE, *B.* **23**, 2864, 2865).

4'-Acetoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 4-Acetoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Kochen des schwerlöslichen 4'-Oxy-stilben-α-carbonsäure-nitrils mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (BISTRZYCKI, STELLING, *B.* **34**, 3085). — Blättchen (aus Alkohol). F: 121—122°.

4-Chlor-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 4-Methoxy-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{12}ONCl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Chlor-benzylcyanid und Anisaldehyd durch Alkali (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 189). — Prismen (aus Alkohol). F: 127,5°. — Beim tropfenweisen Eintragen der äquimolekularen Menge Brom in die auf 0° abgekühlte äther. Lösung entsteht α.β-Dibrom-α-[4-chlor-phenyl]-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure-nitril (S. 347).

4-Brom-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 4-Methoxy-α-[4-brom-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4Br) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Brom-benzylcyanid mit Anisaldehyd und Natriumäthylat (FROST, *A.* **250**, 162). — Nadeln. F: 135°. — Mit Brom in CS_2 entsteht 4.x-Dibrom-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure nitril (s. u.).

2' oder 3'-Brom-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 2 oder 3-Brom-4-methoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{12}ONBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus dem 2 oder 3-Brom-anisaldehyd (Bd. VIII, S. 82) und Benzylcyanid in Natriumäthylatlösung (BISTRZYCKI, STELLING, *B.* **34**, 3089). — Prismen (aus Alkohol). F: 102°.

4-Chlor-2' oder 3'-brom-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 2 oder 3-Brom-4-methoxy-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{11}ONClBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH:C(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Aus dem 2 oder 3-Brom-anisaldehyd und 4-Chlor-benzylcyanid durch Alkali (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 193). — Krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 164°.

4.x-Dibrom-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril $C_{16}H_{11}ONBr_2$ (vgl. auch den folgenden Artikel). *B.* Aus 4-Brom-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril mit überschüssigem Brom in CS_2 (FROST, *A.* **250**, 162). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°. — Spaltet auch bei anhaltendem Erhitzen mit Natriumäthylat kein Brom ab.

x.x-Dibrom-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril $C_{16}H_{11}ONBr_2$ (vgl. auch den vorangehenden Artikel). *B.* Aus 4-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril und Brom in Chloroform (BISTRZYCKI, STELLING, *B.* **34**, 3088). — Prismen (aus Chloroform-Ligroin). F: 186°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol, schwer in heißem Alkohol und in Äther. — Spaltet auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100° kein Brom ab.

4-Nitro-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 4-Methoxy-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus Anisaldehyd mit 4-Nitro-benzylcyanid und Natriumäthylat (REMSE, *B.* **23**, 3135). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°. Löslich in Eisessig, Benzol und viel Äther.

6. *4 oder 5-Oxy-stilben-carbonsäure-(2), 5 oder 4-Oxy-2-styryl-benzoesäure*

$C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot OH$ [Strukturformel: Benzolring—CH:CH—Benzolring(CO₂H)—OH oder Benzolring—CH:CH—Benzolring(CO₂H)(OH)]

4 oder 5-Äthoxy-stilben-carbonsäure-(2), 5 oder 4-Äthoxy-2-styryl-benzoesäure $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der α'-Oxy-4 oder 5-äthoxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) (S. 446) oder der α-Oxy-4 oder 5-äthoxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) (S. 446) auf 213° (ONNERTZ, *B.* **34**, 3740). — Nädelchen (aus Alkohol).

F: 172°. — Wird durch Natriumamalgam zu 4 oder 5-Äthoxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) (S. 347) reduziert. Wird durch Brom in Eisessig in 4-Brom-6 oder 7-äthoxy-3-phenyl-isocumarin-dihydrid-(3.4) $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \langle {CHBr \cdot CH \cdot C_6H_5 \atop CO —— O}$ (Syst. No. 2514) übergeführt.

7. ***β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-acrylsäuren, 2-Oxy-β-phenyl-zimtsäuren, β-Phenyl-o-cumarsäure und β-Phenyl-cumarinsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$.

a) Derivate der ***β-Phenyl-o-cumarsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = {C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \atop HO_2C \cdot C \cdot H}$.

Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Neben der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure (S. 361) durch Verseifen des Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure-äthylesters (s. u.) mit kaltem, 10%igem alkoh. Kali; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 333). Aus der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure bei 8-tägiger Belichtung mit der Quecksilberdampflampe zu ca. 50% (STOERMER, *B.* **42**, 4868). — Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). Verliert das Krystallbenzol bei 95°; schmilzt benzolfrei bei 118°; leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, Benzol, CS_2 und Eisessig, sehr wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser (ST., F.). Leichter löslich als die Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure (ST., F.). — Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure wird in kalt gesättigter Benzollösung durch Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe oder in CS_2 in Gegenwart geringer Mengen Brom unter der Einw. des Sonnenlichtes in die Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure umgelagert (ST., F.). Das Natriumsalz der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure liefert bei der Zerlegung durch verd. Mineralsäuren oder Essigsäure fast immer die Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure, dagegen bei der Zerlegung durch ätherische $n/_{10}$-Salzsäure Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure (ST., F.). Beim Einleiten von CO_2 in eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure wird nach 1—2 Minuten Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure gefällt (ST., F.). Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure liefert bei der Reduktion mit 2%igem Natriumamalgam β-Phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 348) (ST., F.). Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Bromwasser entsteht β-Brom-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen vom Schmelzpunkt 78,5° (Bd. VI, S. 695); beim Behandeln des Silbersalzes mit alkoh. Jodlösung wird β-Jod-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 695) gebildet (ST., F.). Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure wird von Acetylchlorid in der Kälte in Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure umgelagert, die dann teilweise in 4-Phenyl-cumarin $C_6H_4 \langle {C(C_6H_5):CH \atop O ——— CO}$ übergeht (ST., F.). Dieselbe Verbindung wird durch Einw. von höchstkonzentrierter Kalilauge auf Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure bei 175° und Fällung der Lösung mit Salzsäure erhalten (ST., F.). — Natriumsalz. Krystallisiert aus Wasser mit Krystallwasser, aus Alkohol wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 282°; in Alkohol weniger löslich als das Natriumsalz der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure (ST., F.). — Silbersalz. Krystallinisch. F: 170° (Zers.); lichtbeständig (ST., F.).

Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure-methylester $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure in wäßr. Lösung mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade (ST., F., *B.* **41**, 339). Beim Erwärmen des Silbersalzes der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure in Benzol mit Methyljodid (ST., F., *B.* **41**, 339). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure oder der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure in der Kälte (ST., F., *B.* **41**, 339). Aus dem Methylester der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure durch Belichtung mit der Quecksilberdampflampe oder an der Sonne (ST., F., *B.* **41**, 328, 340; ST., *B.* **42**, 4868). — Öl. — Liefert beim Verseifen mit kaltem alkoh. Kali Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure und wenig Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure (ST., F., *B.* **41**, 340). Gebt beim Behandeln mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak in den Methylester der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure über (ST., F., *B.* **41**, 340).

Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Oxy-β-phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester (S. 446) durch 40—50 Minuten langes Kochen mit Acetylchlorid und Acetanhydrid (ST., F., *B.* **41**, 333). — Öl. Kp_{20}: 215—220°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün. — Liefert beim Verseifen mit kaltem, 10%igem alkoh. Kali ein Gemisch von Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure und Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure.

b) Derivate der ***β-Phenyl-cumarinsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = {C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \atop H \cdot C \cdot CO_2H}$.

Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Neben Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure (S. 360) durch Verseifen des Äthylesters der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure (S. 360) mit kaltem, 10%igem alkoh. Kali; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 333). Durch Belichtung der kalt gesättigteng Benzollösung der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure mit einer Quecksilberdampflampe oder durch Einw. des Sonnenlichtes auf die Lösung der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure in CS_2 in Gegenwart geringer Mengen Brom (ST., F., *B.* **41**, 326, 335). Durch Behandeln der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure mit CO_2 (ST., F., *B.* **41**, 338). — Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol; schmilzt benzolhaltig bei 146° (ST., F.). Wird bei 80—95° benzolfrei und schmilzt dann bei 153° (ST., F.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, Benzol, CS_2 und Eisessig, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (ST., F.). In Alkohol, Benzol und CS_2 weniger löslich als die Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure (ST., F.). — Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure wird durch 8-tägige Belichtung mit der Quecksilberdampflampe zu etwa 50% in die Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure umgewandelt (STOERMER, *B.* **42**, 4868). Bei der Zerlegung des Natriumsalzes der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure in wäßr. Lösung durch verd. Mineralsäuren, Essigsäure oder CO_2 erfolgt keine Umlagerung, es wird Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure unverändert wieder erhalten (ST., F.). Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure liefert bei der Reduktion mit 2%igem Natriumamalgam β-Phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 348) (ST., F.). Beim Behandeln des Natriumsalzes der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure mit Bromwasser entsteht β-Brom-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen vom Schmelzpunkt 78,5° (Bd. VI, S. 695); beim Behandeln des Silbersalzes mit alkoh. Jodlösung wird β-Jod-α-phenyl-α-[2-methoxy-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 695) gebildet (ST., F.). Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure wird durch Acetylchlorid in der Kälte oder durch Behandlung mit höchstkonzentrierter Kalilauge bei 175° und Fällung der Lösung mit Salzsäure in 4-Phenyl-cumarin $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5):CH\\O\text{———}CO\end{matrix}$ übergeführt (ST., F.). — Natriumsalz. F: 255°; in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (ST., F.). — Silbersalz. Amorph; schmilzt noch nicht bei 300°; lichtbeständig (ST., F.).

Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure-methylester $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade (ST., F., *B.* **41**, 339). Durch Erwärmen des Silbersalzes der Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure in Benzol mit CH_3I (ST., F., *B.* **41**, 339). Beim Behandeln des Methylesters der Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak (ST., F., *B.* **41**, 340). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 58°. — Liefert beim Verseifen mit kalter alkoh. Kalilauge nur die Methyläther-β-phenyl-cumarinsäure. Geht am Sonnenlicht oder durch Ultraviolettbestrahlung in den Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure-methylester über.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_3$.

1. ***α-Oxy-β.γ-diphenyl-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxy-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure, α-Oxy-β-phenyl-β-benzal-propionsäure, β-Phenyl-β-benzal-milchsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 916; *A.* **333**, 190. — *B.* Durch Reduktion des Lactons der γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure $\begin{matrix}C_6H_5 \cdot CH\text{———}CH \cdot C_6H_5\\CO\text{—}CO\text{—}O\end{matrix}$ (Syst. No. 2483) mit Zinkstaub + Eisessig, neben dem Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure $\begin{matrix}C_6H_5 \cdot C\text{——}CH \cdot C_6H_5\\HC \cdot CO \cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 2468) und Desylessigsäure (Syst. No. 1299) (E. jun., LUX, *B.* **31**, 2228). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroin). F: 125° (E. jun., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Ligroin; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung nicht (E. jun., L.). — Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht β.γ-Dibrom-α-oxy-β.γ-diphenyl-buttersäure (S. 351) und das Lacton der β-Brom-α.γ-dioxy-β.γ-diphenyl-buttersäure (Syst. No. 2514) (E. jun., *B.* **36**, 918; E. jun., ARBENZ, *A.* **333**, 232). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Dibenzyl und Oxalsäure (E. jun., *B.* **36**, 918; E. jun., A., *A.* **333**, 234). Beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Eisessig entstehen das Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure (F: 151,5°) und Desylessigsäure (E. jun., L.). — $AgC_{16}H_{13}O_3$ (E. jun., L.).

Methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Säure mit Methyljodid oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure (E. jun., L., *B.* **31**, 2229). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und CS_2.

2. ***α-Oxy-α.β-diphenyl-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxy-α.β-diphenyl-vinylessigsäure, α.β-Diphenyl-β-methylen-milchsäure*** („Isocinnamenyl-mandelsäure") $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anhydroacetonbenzil (Bd. VIII, S. 201) mit CrO_3 + Eisessig (JAPP, MILLER, *B.* **18**, 184; *Soc.* **47**, 30; J., LANDER, *Soc.* **71**, 133). Beim Erhitzen von α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-glutarsäure (Syst. No. 1167) im Vakuum auf 105° (J., L., *Soc.* **71**, 135). — Nadeln (aus Benzol). F: 161° (Zers.) (J., L.). Fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Benzol, schwer in heißem Wasser (J., M.). — Wird, in Soda gelöst, von $KMnO_4$ bereits in der Kälte oxydiert (J., L.). Wird von Natriumamalgam nicht reduziert (J., M.). Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) entsteht α-Oxy-α.β-diphenyl-buttersäure (S. 351) (J., L.). Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 160° die Verbindung $C_{16}H_{12}O_2$ (s. u.) (J., L.). — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Niederschlag (J., M.). — $Ba(C_{16}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. In heißem nicht viel löslicher als in kaltem Wasser (J., M.).

Verbindung $C_{16}H_{12}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Oxy-α.β-diphenyl-β-propylen-α-carbonsäure im Vakuum auf 160° (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 138). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—120°.

α-Acetoxy-α.β-diphenyl-vinylessigsäure $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot C(C_6H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-α.β-diphenyl-vinylessigsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (J., L., *Soc.* **71**, 138). — Nadeln (aus Benzol). F: 145—146°.

3. ***α-Phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäuren, β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-methacrylsäuren, 2-Oxy-α-methyl-β-phenyl-zimtsäuren, α-Methyl-β-phenyl-o-cumarsäure und α-Methyl-β-phenyl-cumarinsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) Derivat der ***α-Methyl-β-phenyl-o-cumarsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \| \\ HO_2C \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$.

Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäure $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 3-Methyl-4-phenyl-cumarin $C_6H_4 \begin{cases} C(C_6H_5) = C \cdot CH_3 \\ O \text{———} CO \end{cases}$ (Syst. No. 2468) und wenig Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure (s. u.), wenn man auf β-Oxy-β-phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-isobuttersäure-äthylester (S. 447) Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid einwirken läßt und den entstandenen, öligen Ester mit kaltem alkoh. Kali verseift; man säuert an und entzieht der Fällung die sauren Produkte durch Behandlung mit Soda; die beiden stereoisomeren Methyläthersäuren trennt man durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 342). In geringer Menge (ca. 5%) durch Einw. von ultravioletten Strahlen auf Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure (ST., *B.* **42**, 4868). — Krystalle (aus Benzol). F: 110° (ST., F.). — Geht in Benzollösung bei der Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe oder an der Sonne in Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure über (ST., F.).

b) Derivat der ***α-Methyl-β-phenyl-cumarinsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \| \\ CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$.

Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäure bei der Belichtung mit einer Quecksilberdampflampe oder an der Sonne (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 342). Eine weitere Bildung siehe im vorangehenden Artikel. — Krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol. Schmilzt benzolfrei bei 139° (ST., F.). — Lagert sich unter der Einw. von ultravioletten Strahlen zu etwa 5% in Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäure um (ST., *B.* **42**, 4868).

4. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_3$

1. ***α-Oxy-α.δ-diphenyl-γ-butylen-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-β'-benzal-isobuttersäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Eine Säure, der möglicherweise diese Konstitution zukommt, s. Bd. VII, S. 207.

2. ***α-Oxy-β.δ-diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der γ-Oxy-α-oxo-β.δ-diphenyl-valeriansäure (Syst. No. 2483) bei der Reduktion mit Zink und Eisessig (ERLENMEYER jun., REIS, *A.* **333**, 280). — Nadeln (aus Chloroform). F: 168°. Ziemlich löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin. — Addiert Brom. Lagert sich beim Kochen mit Salzsäure in β.δ-Diphenyl-lävulinsäure (Syst. No. 1299) um.

3. ***2-Oxy-1-phenyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{17}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1-Phenyl-naphthalin-dihydrid-(1.4) (Bd. V, S. 677) beim Kochen von 3-Brom-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 703) mit Sodalösung (THIELE, MEISENHEIMER, *A.* **306**, 236). — Würfelähnliche Krystalle (aus Benzol). F: 194°.

C_6H_5; CH·CH·OH; CH_2·CH·CO_2H (Formel)

5. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_3$.

1. ***ε-Oxy-β.ε-diphenyl-β-amylen-γ-carbonsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):C(CH_3)\cdot C_6H_5$.

Nitril $C_{18}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CN):C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt äquimolekulare Mengen Acetophenon mit Natriumcyanessigester in Alkohol auf dem Wasserbade, löst das Reaktionsprodukt in Wasser, säuert an und extrahiert das ausgeschiedene Öl mit Äther; die äther. Lösung wird erst mit Wasser, dann mit Sodalösung geschüttelt, getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert, wobei neben unverändertem Acetophenon geringe Mengen eines bei 200—230° unter 13 mm Druck übergehenden Öles erhalten werden; dieses gibt bei der fraktionierten Destillation das Nitril der α.δ-Diphenyl-α.γ-pentadien-γ-carbonsäure (Bd. IX, S. 710) und das Nitril der ε-Oxy-β.ε-diphenyl-β-amylen-γ-carbonsäure (HAWORTH, *Soc.* **95**, 487). Aus dem Lacton $CH_2:C(C_6H_5)\cdot C(CN)\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5$ (CO——O) bei 8-stdg. Erhitzen mit konz. Kalilauge oder Barytwasser neben dem Nitril der α.δ-Diphenyl-α.γ-pentadien-γ-carbonsäure (HAWORTH, *Soc.* **95**, 488). — Öl. Kp_{13}: 225°. — Sehr beständig gegen Verseifungsmittel.

2. ***4'-Oxy-4-isopropyl-stilben-α-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-α-[4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Oxy-α-[4-isopropyl-phenyl]-zimtsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$.

4'-Methoxy-4-isopropyl-stilben-α-carbonsäure $C_{19}H_{20}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 15 g des Natriumsalzes der 4-Isopropyl-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 561) mit 12 g Anisaldehyd und 70 g Essigsäureanhydrid auf 160° (MAGNANIMI, *G.* **15**, 511). — Prismen (aus Alkohol). F: 198—199°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und 4'-Methoxy-4-isopropyl-stilben (Bd. VI, S. 701). — $AgC_{19}H_{19}O_3$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

3. ***Methyl-isopropyl-fluorenol-ms-carbonsäure*** („Retenglykolsäure") $C_{18}H_{18}O_3$ s. nebenstehende Formeln. Zur Konstitution vgl. Bd. V, S. 683 Anm. — *B.* Beim Kochen von Retenchinon (Bd. VII, S. 819) mit 16%iger wäßr. Natronlauge (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 132) oder mit 10%igem methylalkoholischem Kali (LUX, *M.* **29**, 769). — Wird bei vorsichtiger Zerlegung des Natriumsalzes durch Mineralsäuren unter Kühlung als milchige Trübung erhalten, die sich nach kurzer Zeit körnig krystallinisch zusammenballt; verharzt an der Luft sehr schnell (B., H.). Wird von Chromsäuregemisch zu „Retenketon" (Bd. VII, S. 494) oxydiert (B., H.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des Methyl-isopropyl-fluorenols (Bd. VI, S. 701) (L.). — $AgC_{18}H_{17}O_3$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in heißem Wasser (B., H.).

CH_3; $C(OH)\cdot CO_2H$; $CH(CH_3)_2$ oder $CH(CH_3)_2$; $C(OH)\cdot CO_2H$; CH_3 (Formeln)

Methylester $C_{19}H_{20}O_3 = HO\cdot C_{17}H_{16}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der „Retenglykolsäure", Methylalkohol und Chlorwasserstoff (LUX, *M.* **29**, 770). — Krystalle (aus Petroläther). F: 112—113° (korr.).

6. α-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-vinylessigsäure, α-Oxy-β-phenyl-β-cuminal-propionsäure, β-Phenyl-β-cuminal-milchsäure $C_{19}H_{20}O_3 =$ $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

B. Aus den beiden bei der Kondensation von Phenylbrenztraubensäure und Cuminol mittels HCl entstehenden, stereoisomeren α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolactonen $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH—CH(C_6H_5)—CO$ (O——CO)

(Syst. No. 2483) durch Reduktion mit Zn + Eisessig, neben anderen Produkten (ERLENMEYER jun., KEHREN, *A.* **333**, 245, 252). — Nadeln (aus Chloroform). F: 136°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in kaltem Wasser, Ligroin (E. jun., K.). — Liefert bei der Einw. von Brom ein bromhaltiges Produkt, aus dem beim Kochen mit Alkohol die beiden stereoisomeren α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolactone entstehen (E. jun., K.). Beim Kochen mit 12%iger Salzsäure am Rückflußkühler werden das Lacton der γ-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-crotonsäure (Syst. No. 2468) und die γ-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-buttersäure (Syst. No. 1299) gebildet; bei vorsichtiger Zugabe von Essigsäureanhydrid mit wenig konz. Schwefelsäure zu β-Phenyl-β-cuminal-milchsäure in Essigsäureanhydrid entsteht quantitativ das Lacton der γ-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-crotonsäure (E. jun., K.; E. jun., *B.* **38**, 3127).

7. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{30}O_3$.

1. ***„a-Dibenzyloxycampholsäure"*** $C_{24}H_{30}O_3$ =

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)\cdot CO_2H \\ \quad | \quad\quad C(CH_3)_2 \\ H_2C—CH\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)_2 \\ \quad | \quad\quad C(CH_3)_2 \\ H_2C—CH\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Wird neben „b-Dibenzyloxycampholsäure" (s. u.) durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Camphersäureanhydrid gewonnen; wird rein erhalten in Form des schwerlöslichen Natriumsalzes (HOUBEN, HAHN, *B.* **41**, 1585). — Nädelchen (aus Alkohol) mit wechselnden Mengen Krystallalkohol, der bei 100° entweicht. F: 177—178°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Geht wenig über 100° teilweise, beim Kochen mit Acetylchlorid oder durch Destillation unter vermindertem Druck quantitativ in das Lacton (Syst. No. 2468) über. — Natriumsalz. Schwer löslich. — $Ba(C_{24}H_{29}O_3)_2$. Amorph.

2. ***„b-Dibenzyloxycampholsäure"*** $C_{24}H_{30}O_3$ =

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)_2 \\ \quad | \quad\quad C(CH_3)_2 \\ H_2C—CH\cdot CO_2H \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)\cdot CO_2H \\ \quad | \quad\quad C(CH_3)_2 \\ H_2C—CH\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)_2 \end{array}$$

B. s. o. bei „a-Dibenzyloxycampholsäure"; die Reinigung erfolgt durch Überführung in das Lacton (Syst. No. 2468), das durch Kochen mit alkoh. Kali „b-Dibenzyloxycampholsäure" liefert (HOUBEN, HAHN, *B.* **41**, 1585, 1588). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 145°. — Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid in das Lacton über. — Natriumsalz. Leicht löslich.

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3$.

Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_3$.

1. ***10-Oxy-anthracen-carbonsäure-(1), Anthranol-(9)-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Oxo-anthracen-dihydrid-(9.10)-carbonsäure-(1), Anthron-(9)-carbonsäure-(4) $C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>C_6H_3\cdot CO_2H$, Syst. No. 1300.

[Formel: CO_2H … OH]

2. ***9-Oxy-anthracen-carbonsäure-(2), Anthranol-(9)-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 9-Oxo-anthracen-dihydrid-(9.10)-carbonsäure-(2), Anthron-(9)-carbonsäure-(2) $C_6H_4<{CO \atop CH_2}>C_6H_3\cdot CO_2H$, Syst. No. 1300.

[Formel: OH … CO_2H]

3. ***3-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes des Phenanthrols-(3) (Bd. VI, S. 705) mit CO_2 auf 240—250° unter 10—30 Atmosphären Druck (WERNER, KUNZ, *B.* **35**, 4424). — Gelbe Prismen (aus Aceton + Xylol). F: 303° (Zers.). Löslich in ca. 80 Tln. siedenden Acetons, noch schwerer in Alkohol und Xylol, unlöslich in Ligroin. — Natriumsalz. Krystalle mit 1 H_2O. Löslich in ca. 100 Tln. kalten Wassers. Zeigt bactericide und toxische Eigenschaften.

[Formel: $-CO_2H$ … OH]

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(2) mit 5 Tln. Acetanhydrid (W., K., *B.* **35**, 4427). — Nädelchen (aus Alkohol oder Aceton). F: 207—208°. Fast unlöslich in Xylol, besser löslich in Alkohol und Aceton.

Methylester $C_{16}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(2) und Methyljodid in Äther (W., K., *B.* **35**, 4428). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Ligroin.

4. ***2-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(3)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes des Phenanthrols-(2) mit CO_2 unter Druck auf 240—250° (WERNER, KUNZ, *B.* **35**, 4425). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Aceton). F: 277° (Zers.). Löslich in ca. 40 Tln. siedendem Aceton, ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, sehr wenig in Ligroin und heißem Wasser — Calciumsalz. Nadeln (aus Wasser).

OH

CO_2H

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Kochen von 2-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(3) mit 5 Tln. Acetanhydrid (W., K., *B.* **35**, 4428). — Bräunliche Nadeln (aus Aceton oder Alkohol). F: 210° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in Ligroin. — Kaliumsalz. Blättchen. Unlöslich in Pottasche.

Methylester $C_{16}H_{12}O_3 = HO \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(3) und Methyljodid in absolut-ätherischer Lösung (W., K., *B.* **35**, 4428). — Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Aceton). F: 126°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

5. ***2-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch gelindes Erwärmen der diazotierten und mit Natronlauge schwach alkalisch gemachten Lösung der 6-Amino-3-oxy-α-phenyl-zimtsäure (Syst. No. 1911) (PSCHORR, *B.* **39**, 3123). — Gelbbraune Stäbchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 278° (korr.) (P.). Physiologische Wirkung: BERGELL, *B.* **39**, 3122.

HO_2C

OH

2-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Man führt 6-Amino-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure (Syst. No. 1911) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in die Diazoniumverbindung über, erhitzt zum Sieden und macht durch allmählichen Zusatz von Natriumcarbonat alkalisch (PSCHORR, SEIDEL, *B.* **34**, 4002). — Prismen (aus Alkohol). F: 228° (korr.). Löslich in etwa 20 Tln. Eisessig, Alkohol, Methylalkohol, Essigester oder Nitrobenzol, schwerer löslich in Chloroform, Benzol, kaum in Ligroin. — Ammonium-, Silber-, Cupri- und Ferri-Salz. Schwer lösliche Nädelchen. — Bleisalz. Schwer lösliche Blättchen.

2-Acetoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{17}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. Sechseckige Plättchen (aus verd. Essigsäure). F: 223° (korr.) (PSCHORR, *B.* **39**, 3123).

6. ***4-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

HO_2C

OH

4-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von diazotierter 2-Amino-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure (Syst. No. 1911) in schwefelsaurer Lösung mit Kupferpulver (PSCHORR, JAECKEL, *B.* **33**, 1827). — Nadeln (aus Toluol). F: 224° (korr.) (P., J.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Toluol, am leichtesten in Aceton (P., J.). — Durch Destillieren im Vakuum entsteht 4-Methoxy-phenanthren (Bd. VI, S. 706) (P., J.). Physiologische Wirkung: BERGELL, PSCHORR, *H.* **38**, 27.

7. ***6-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

HO_2C

OH

6-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von in verd. Schwefelsäure diazotierter 2-Amino-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure (Syst. No. 1911) mit Kupferpulver (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239° (korr.). Löslich in 15 Tln. siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in Eisessig.

6-Äthoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{17}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-α-[4-äthoxy-phenyl]-zimtsäure (Syst. No. 1911) durch Diazotieren und Behandlung der gebildeten Diazoverbindung in schwefelsaurer Lösung mit Kupferpulver (WERNER, *A.* **322**, 154). — Grauweiße, blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 206°. — Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglösung 3-Äthoxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 347).

8. ***8-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel.

8-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{16}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot CO_2H$. *B.* 2-Amino-α-[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure (Syst. No. 1911) wird in kalter verd. Schwefelsäure diazotiert und die Lösung mit Kupferpulver geschüttelt (PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 169). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 215° (korr.). Schwer löslich in Ligroin, Petroläther, sonst leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

9. ***α-Oxy-β-diphenylen-acrylsäure, α-Oxy-fluorenylidenessigsäure, Fluorenylidenglykolsäure*** $C_{15}H_{10}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}{>}C{:}C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure („Fluorenoxalsäure") $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}{>}CH \cdot CO \cdot CO_2H$, Syst. No. 1300.

α-Benzoyloxy-fluorenylidenessigsäure-äthylester, Benzoat der Enolform des „Fluorenoxalsäure-äthylesters" $C_{24}H_{18}O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}{>}C{:}C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch allmähliches Zufügen von Benzoylchlorid zu einer alkoh. Lösung äquivalenter Mengen von Fluorenoxalester (Syst. No. 1300) und Natrium (W. WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 763). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Löslich in Äther, Benzol, Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in wäßr. Natronlauge und alkoh. Ammoniak. — Wird von alkoh. Natronlauge leicht in Benzoesäure und Fluorenoxalester gespalten. Liefert mit Phenylhydrazin bei 130° symm. Benzoyl-phenylhydrazin und Fluorenoxalester-phenylhydrazon (Syst. No. 2048).

α-[4-Nitro-benzoyloxy]-fluorenylidenessigsäure-äthylester, 4-Nitro-benzoat der Enolform des „Fluorenoxalsäure-äthylesters" $C_{24}H_{17}O_6N = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}{>}C{:}C(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Fluorenoxalester (Syst. No. 1300) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat (W. W., D., *B.* **35**, 764). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 188—189°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Äther. — Wird von Phenylhydrazin bei 130° gespalten unter Bildung von symm. [4-Nitro-benzoyl]-phenylhydrazin und Fluorenoxalester-phenylhydrazon (Syst. No. 2048).

l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_3$.

1. ***Phenyl-α-naphthyl-glykolsäure*** $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C(C_{10}H_7)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man trägt (6 At.-Gew.) Natrium in die Lösung von Phenyl-α-naphthyl-keton (Bd. VII, S. 510) in absol. Äther ein und leitet in das vom überschüssigen Natrium abgegossene Gemisch trocknes CO_2 ein; nach 2 Stunden zerlegt man den Niederschlag durch Wasser (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 12). Der Bornylester entsteht bei der Einw. von äther. α-Naphthylmagnesiumbromidlösung auf Benzoylameisensäure-[l-bornyl]-ester (Syst. No. 1289); man verseift mit wäßr.-alkoh. Kali (MC KENZIE, *Soc.* **89**, 373, 377). — Krystallisiert aus Wasser mit 2 H_2O in Tafeln, die bei 108—115° schmelzen, aus Benzol oder CS_2 in wasserfreien Prismen, die bei 148° schmelzen (B., P.), aus Chloroform in Nadeln vom Schmelzpunkte 143—144° (MC K.). Fast unlöslich in Wasser (B., P.), schwer löslich in Chloroform und Ligroin, leicht in Alkohol (MC K.).

2. ***Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure*** $C_{18}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Bariumsalze entstehen durch Kochen des durch Erhitzen von 10 g Benzaldehydcyanhydrin, 15 g β-Naphthol und 50 g 73%iger Schwefelsäure erhaltenen Lactons (Syst. No. 2470) mit Barytwasser (SIMONIS, *B.* **31**, 2822). — $Ba(C_{18}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus viel siedendem Wasser). — $BaC_{18}H_{12}O_3 + 3H_2O$. Prismen. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz. Gibt bei 125° 2 Mol. H_2O ab.

3. *2^1-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-o-toluylsäure* $C_{18}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure (Syst. No. 1420) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 190—200° (WALDER, *B.* **16**, 304). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 261°. Kaum löslich in Wasser, spärlich in Alkohol und Äther, reichlich in heißem Eisessig. — $AgC_{18}H_{13}O_3$. Flockige Fällung.

2. **β-[4-Oxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-äthan-α-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure** $C_{19}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel.

β-[4-Methoxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{20}H_{18}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-α-naphthyl-carbinol und Malonsäure (FOSSE, *C. r.* **143**, 915; *Bl.* [3] **35**, 1015). — $AgC_{20}H_{17}O_3$.

m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. **ms-Oxy-chrysofluoren-ms-carbonsäure, Chrysoglykolsäure** $C_{18}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von (frisch aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser gefälltem, amorphem) Chrysochinon (Bd. VII, S. 827) mit Alkalien (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* **18**, 1933). — Weiße Flocken. Leicht löslich in Alkalien. — Beim Kochen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht wenig Chrysoketon (Bd. VII, S. 519) neben viel harzigen Produkten.

2. **Oxy-carbonsäuren** $C_{20}H_{16}O_3$.

1. *2-Oxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[2-oxy-phenyl]-essigsäure, 2-Oxy-triphenylessigsäure* $C_{20}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2471) entsteht bei längerem Erhitzen von gleichen Teilen Benzil, Phenol und Zinnchlorid auf 180°, neben anderen Produkten; es gibt mit Kalilauge die Säure (v. LIEBIG, KEIM, *A.* **360**, 207). — Krystalle (aus Äther). F: 149—150°. — Geht beim Aufbewahren langsam in das entsprechende Lacton über. — $NH_4C_{20}H_{15}O_3$. Nadeln. — $NaC_{20}H_{15}O_3$. Nadeln. — $Na_2C_{20}H_{14}O_3$. Blättchen. — $KC_{20}H_{15}O_3$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $K_2C_{20}H_{14}O_3$. *B.* Beim Lösen von 5 g des Lactons der 2-Oxy-triphenylessigsäure in einer Lösung von 7 g KOH in 70 g Alkohol (v. L., K.). Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2-Methoxy-triphenylessigsäure $C_{21}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 36-stdg. Kochen von 10 g 2-Methoxy-triphenylessigsäure-methylester (s. u.) mit 40 g KOH in 200 g Alkohol am Rückflußkühler, neben einer Verbindung $C_{42}H_{38}O_5$ (?) (S. 368) (v. LIEBIG, KEIM, *A.* **360**, 210; vgl. v. L., K., *J. pr.* [2] **76**, 275, 368). — Krystalle (aus Alkohol). F: 234—235°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Aceton, Eisessig, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol. — Beim Erhitzen auf 260—300° wird CO_2 abgespalten unter Bildung von 2-Methoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 712). Liefert beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure α-Oxy-2-methoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1043) und α-Oxy-2-methoxy-triphenylmethan-sulfonsäure (Syst. No. 1568). Beim Kochen mit Bleidioxyd und Eisessig wird α-Oxy-2-methoxy-triphenylmethan gebildet. — $KC_{21}H_{17}O_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser).

2-Äthoxy-triphenylessigsäure $C_{22}H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 15-stdg. Kochen von 7 g 2-Äthoxy-triphenylessigsäure-äthylester (S. 368) mit 20 g Kali in 100 g Alkohol (v. LIEBIG, KEIM, *A.* **360**, 212; vgl. v. L., K., *J. pr.* [2] **76**, 276, 368). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 264°; schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, leicht in heißem Eisessig; gibt mit konz. Schwefelsäure rötlich violette Färbung (v. L., K.). — Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck über 360° wird CO_2 abgespalten unter Bildung von 2-Äthoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 712) (v. L., K.). Einwirkung von konz. Schwefelsäure: v. L., HERB, *A.* **260**, 243. — $KC_{22}H_{19}O_3$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (v. L., K.).

2-Methoxy-triphenylessigsäure-methylester $C_{22}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 20 g Dikaliumsalz der 2-Oxy-triphenylessigsäure mit 10 g Methylalkohol, 100 g 33%iger Kalilauge und 50 g Dimethylsulfat (v. LIEBIG, KEIM, *A.* **360**, 209; vgl. v. L., K., *J. pr.* [2] **76**, 276, 368). — Prismen (aus Alkohol). F: 134°. Löslich in konz.

Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge 2-Methoxy-triphenylessigsäure und eine Verbindung $C_{42}H_{38}O_5$ (?) (s. u.).

Verbindung $C_{42}H_{38}O_5$ (?) *B.* Bei 36-stdg. Kochen von 10 g 2-Methoxy-triphenylessigsäure-methylester mit 40 g Kali in 200 g Alkohol neben 2-Methoxy-triphenylessigsäure (v. LIEBIG, KEIM, *A.* **360**, 211). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: ca. 106° (unscharf). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelviolett.

2-Äthoxy-triphenylessigsäure-äthylester $C_{24}H_{24}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 14 g des Dikaliumsalzes der 2-Oxy-triphenylessigsäure mit 10 g Alkohol, 100 g 33%iger Kalilauge und 30 g Diäthylsulfat (v. LIEBIG, KEIM, *A.* **360**, 211; vgl. v. L., K., *J. pr.* [2] **76**, 276, 368). — Rhomboederartige Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 84°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und heißem Alkohol; färbt sich mit konz. Schwefelsäure violett.

2. ***4-Oxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-essigsäure, 4-Oxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt langsam 27 g $SnCl_4$ in eine erwärmte Lösung von 11 g Phenol und 23 g Benzilsäure (S. 342) in 115 ccm Benzol und erwärmt noch 15 Minuten auf dem Wasserbade (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* **34**, 3063). Durch Zusammenschmelzen von Phenol mit Benzilsäure neben dem Lacton der 2-Oxy-triphenylessigsäure (Syst. No. 2471) (v. LIEBIG, *B.* **41**, 1646). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 212° (Zers.); leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Benzol, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin (B., N.). — Durch Kochen einer mit Brom versetzten Lösung der Säure in Eisessig wird 3.5-Dibrom-4-oxy-triphenylessigsäure (s. u.) gebildet (B., N.; vgl. AUWERS, SCHRÖTER, *B.* **36**, 3237). Durch Zufügen farbloser Salpetersäure (D: 1,52) zu einer gekühlten Lösung der Säure in Eisessig entsteht 3(?)-Nitro-4-oxy-triphenylessigsäure (S. 369) (B., N.). Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe unter Entwicklung von CO und Bildung von 4.α-Dioxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1044) (B., HERBST, *B.* **34**, 3073; vgl. B., N.; B., SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 61). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl: GYR, *B.* **41**, 4314. Beim Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird Essigsäure-[4-acetoxy-triphenylessigsäure]-anhydrid (s. u.) gebildet (B., N.). — $AgC_{20}H_{15}O_3$. Weißer lichtempfindlicher Niederschlag (B., N.).

4-Methoxy-triphenylessigsäure $C_{21}H_{18}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen des 4-Methoxy-triphenylessigsäure-methylesters (s. u.) mit festem Kali und Methylalkohol im Druckrohr auf 100° (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* **34**, 3067). — Nädelchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 174°.

4-Methoxy-triphenylessigsäure-methylester $C_{22}H_{20}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 2 g 4-Oxy-triphenylessigsäure mit 1,6 g CH_3I und 0,85 g Kali in 13 ccm Methylalkohol im Druckrohr auf 100° (B., N., *B.* **34**, 3067). — Prismen (aus Eisessig). F: 138—139°. In Methylalkohol viel schwerer löslich als in Äthylalkohol; unlöslich in kalter verd. Kalilauge. — Beim Kochen mit Brom in Eisessig entsteht 3(?)-Brom-4-methoxy-triphenylessigsäure-methylester (s. u.).

Essigsäure-[4-acetoxy-triphenylessigsäure]-anhydrid $C_{24}H_{20}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Oxy-triphenylessigsäure mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B., N., *B.* **34**, 3066). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 208° (Zers.).

3-Chlor-4-oxy-triphenylessigsäure $C_{20}H_{15}O_3Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 10 g Benzilsäure und 6 g 2-Chlor-phenol in 60 ccm siedendem Benzol in Gegenwart von 12 g $SnCl_4$, neben einer nicht sauren, chlorfreien Verbindung (BISTRZYCKI, SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 65). — Täfelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 189°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig in der Kälte und siedendem Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwicklung mit gelboranger, beim Erwärmen bräunlichrot werdender Farbe.

3(?)-Brom-4-methoxy-triphenylessigsäure-methylester $C_{22}H_{19}O_3Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen einer Eisessiglösung des 4-Methoxy-triphenylessigsäure-methylesters mit Brom (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* **34**, 3067). — Prismen (aus Alkohol). F: 126°.

3.5-Dibrom-4-oxy-triphenylessigsäure $C_{20}H_{14}O_3Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, SCHRÖTER, *B.* **36**, 3237. — *B.* Durch 4-stdg. Kochen einer mit 3,1 g Brom versetzten Lösung von 2 g 4-Oxy-triphenylessigsäure in 10 ccm Eisessig (B., N., *B.* **34**, 3068). — Nädelchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 194—195°; löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, löslich in wäßr. Soda (B., N.). — Geht durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50° unter CO-Abspaltung in 3.5-Dibrom-fuchson (Bd. VII, S. 521) über (AU., SCH.; vgl. B., HERBST, *B.* **34**, 3078). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Essigsäure-[3.5-dibrom-4-oxy-triphenylessigsäure]-anhydrid (S. 369) (B., N.).

Essigsäure-[3.5-dibrom-4-oxy-triphenylessigsäure]-anhydrid $C_{22}H_{16}O_4Br_2$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 1 g 3.5-Dibrom-4-oxy-triphenylessigsäure mit 5 ccm Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* **34**, 3068). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 212—213°. Unlöslich in kalter Sodalösung.

3 (?)-Nitro-4-oxy-triphenylessigsäure $C_{20}H_{15}O_5N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zufügen farbloser Salpetersäure (D: 1,52) zu einer gekühlten Lösung von 4-Oxy-triphenylessigsäure in Eisessig (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* **34**, 3068). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 177—178°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

3. ***4'-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\overset{C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot OH)}{CO}>O$ (Syst. No. 2518) mit Natronlauge und Zinkstaub (v. PECHMANN, *B.* **13**, 1616). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°. — Wird in alkal. Lösung sehr leicht unter Violettfärbung oxydiert. Zerfällt in Berührung mit konz. Schwefelsäure in Wasser und ms-[4-Oxy-phenyl]-anthron (Bd. VIII, S. 216).

4. ***a-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(3), Triphenylcarbinol-carbonsäure-(3)*** $C_{20}H_{16}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g Diphenyl-m-tolyl-methan (Bd. V, S. 710) mit 20 g Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (30 g konz. Säure + 40 g Wasser) (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 3698; vgl. HEMILIAN, *B.* **16**, 2369). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166—167° (B., GYR). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B., GYR).

5. ***a-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4), Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4)*** $C_{20}H_{16}O_3 = HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphenyl-p-tolyl-methan (Bd. V, S. 710) durch Kochen mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* **7**, 1210) oder durch 24-stdg. Erhitzen mit 20%iger Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (ACREE, *Am.* **29**, 603). Aus Diphenyl-p-tolyl-carbinol (Bd. VI, S. 722) durch Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, GYR, *B.* **37**, 657) oder durch Erhitzen mit 20%iger Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (A., *B.* **37**, 992). Bei der Oxydation von 4-Benzhydryl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 523) mit Chromsäuregemisch oder Kaliumpermanganat (OPPENHEIMER, *B.* **19**, 2029). Beim 2-stdg. Kochen von 2,5 g Triphenylmethan-carbonsäure-(4) (Bd. IX, S. 714) mit 1,5 g CrO_3 und Eisessig (O. FISCHER, ALBERT, *B.* **26**, 3081). Bei der Einw. kalter konz. Schwefelsäure auf Triphenylmethan-4.α-dicarbonsäure (Bd. IX, S. 965) unter CO-Entwicklung (BI., GYR). — Nadeln (aus Benzol oder Essigsäure). F: 200° (O. FI., A.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (HE.). — $Ba(C_{20}H_{15}O_3)_2 + 7H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser beim Stehen über Schwefelsäure; äußerst schwer löslich in kaltem Wasser (HE.; BI., GYR).

3. Oxy-carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_3$.

1. ***4-Oxy-2-methyl-triphenylmethan-a-carbonsäure, Diphenyl-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-essigsäure, 4-Oxy-2-methyl-triphenylessigsäure*** $C_{21}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben dem Lacton der 2-Oxy-4-methyl-triphenylessigsäure (Syst. No. 2471) beim Kochen von Benzilsäure mit m-Kresol in Benzol in Gegenwart von Zinnchlorid (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* **34**, 3070). Durch Zusammenschmelzen von m-Kresol mit Benzilsäure, neben dem Lacton der 2-Oxy-4-methyl-triphenylessigsäure (v. LIEBIG, *B.* **41**, 1647). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 212—213°; löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, weniger löslich in Benzol (B., N.). — Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler entsteht Essigsäure-[4-acetoxy-2-methyl-triphenylessigsäure]-anhydrid (s. u.) (B., N.).

[Formel: $HO-C_6H_3(CH_3)-C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$]

Essigsäure-[4-acetoxy-2-methyl-triphenylessigsäure]-anhydrid $C_{25}H_{22}O_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Kochen von 4-Oxy-2-methyl-triphenylessigsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* **34**, 3071). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 189°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton.

2. ***5-Oxy-2-methyl-triphenylmethan-a-carbonsäure, Diphenyl-[5-oxy-2-methyl-phenyl]-essigsäure, 5-Oxy-2-methyl-triphenylessigsäure*** $C_{21}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $C_6H_3(CH_3)(OH)-C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$]

Anhydro-bis-[5-oxy-2-methyl-triphenylessigsäure] (?), 4.4'-Dimethyl-3.3'-bis-[α-carboxy-benzhydryl]-diphenyläther (?) $C_{42}H_{34}O_5 = O[C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von p-Kresol und Benzilsäure, neben anderen Produkten (v. LIEBIG, *B.* **41**, 1647). — Nadeln (aus Benzol). F: 245°. Löslich in Soda.

3. ***4-Oxy-3-methyl-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-essigsäure, 4-Oxy-3-methyl-triphenylessigsäure*** $C_{21}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von o-Kresol mit Benzilsäure in Benzol in Gegenwart von Zinnchlorid (BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI, *B.* **34**, 3072). — Täfelchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 190°; löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin (B., N.). — Spaltet beim Stehen mit destillierter Schwefelsäure Kohlenoxyd ab unter Bildung der α-Form des 4.α-Dioxy-3-methyl-triphenylmethans (Bd. VI, S. 1047) (B., ZURBRIGGEN, *B.* **36**, 3558).

[Formel: $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$]

Anhydro-bis-[4-oxy-3-methyl-triphenylessigsäure], 2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-[α-carboxy-benzhydryl]-diphenyläther $C_{42}H_{34}O_5 = O[C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von o-Kresol und Benzilsäure, neben dem Lacton der 2-Oxy-3-methyl-triphenylessigsäure (Syst. No. 2471) (v. LIEBIG, *B.* **41**, 1647). — Krystalle (aus Benzol). Sintert über 130°, schäumt bei 140—143° auf, erstarrt dann und schmilzt wieder bei 215°. Löslich in Soda.

4. ***α-Oxy-2-methyl-triphenylmethan-carbonsäure-(5), 2-Methyl-triphenylcarbinol-carbonsäure-(5)*** $C_{21}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Diphenyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-methan (Bd. V, S. 712) mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure am Rückflußkühler, neben 3.3-Diphenyl-phthalid-carbonsäure-(5) (Syst. No. 2619) und 5-Methyl-3.3-diphenyl-phthalid (Syst. No. 2471) (HEMILIAN, *B.* **16**, 2361, 2371). — Krystalle (aus Alkohol). F: 250—255° (Zers.). Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. — Wird durch Oxydation mit alkal. Permanganatlösung und Ansäuern der Lösung in 3.3-Diphenyl-phthalid-carbonsäure-(5) übergeführt. Wird von Natriumamalgam oder Zinkstaub + Natronlauge nicht angegriffen. — $Ca(C_{21}H_{17}O_3)_2 + xH_2O$. Nadeln (aus 70%igem Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser. Wird bei 110° wasserfrei. — $Ba(C_{21}H_{17}O_3)_2 + xH_2O$. Nadeln (aus 70%igem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser. Wird bei 110° wasserfrei.

[Formel: $HO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$]

4. 4-Oxy-2.5-dimethyl-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-essigsäure, 4-Oxy-2.5-dimethyl-triphenylessigsäure $C_{22}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzilsäure, p-Xylenol (Bd. VI, S. 494) und $SnCl_4$ in siedendem Benzol (GEIPERT, *B.* **37**, 666). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 236—237°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sonst schwer löslich. Löslich in überschüssiger Sodalösung.

[Formel: $HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$]

4-Acetoxy-2.5-dimethyl-triphenylessigsäure $C_{24}H_{22}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 2 g 4-Oxy-2.5-dimethyl-triphenylessigsäure mit 12 g Essigsäureanhydrid und 4 g entwässertem Natriumacetat (GEIPERT, *B.* **37**, 667). — Krystalle (aus Eisessig). F: 230—231° (Zers.). Löslich in schwach erwärmter verd. Sodalösung. — $NaC_{24}H_{21}O_4$. Krystalle.

3 (?)-Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-triphenylessigsäure $C_{22}H_{19}O_3Br = HO\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der 4-Oxy-2.5-dimethyl-triphenylessigsäure mit Brom in Eisessig (GEIPERT, *B.* **37**, 668). — Gelbliche Blättchen (aus 90%iger Essigsäure). F: 232—235°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{24}O_3$.

1. ***4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-essigsäure, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenylessigsäure*** $C_{24}H_{24}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Benzilsäure mit Thymol in Benzol in Gegenwart von $SnCl_4$ (GEIPERT, *B.* **37**, 668). Durch Zusammenschmelzen von Benzilsäure mit Thymol (v. LIEBIG, *B.* **41**, 1647). — Prismen (aus Eisessig und Wasser). F: 197—198°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther; ziemlich löslich in kaltem Chloroform, heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin (G.).

[Formel: $HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$]

4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenylessigsäure-methylester $C_{26}H_{28}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 7-stdg. Erhitzen von 2 g 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenylessigsäure mit 0,8 g festem KOH, 10 g Methylalkohol und CH_3I auf ca. 105° (GEIPERT, *B.* **37**, 669). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 145—146°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Eisessig.

2. ***4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[4-oxy-5-methyl-2-isopropyl-phenyl]-essigsäure, 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenylessigsäure*** $C_{24}H_{24}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Benzilsäure und Carvacrol in Benzol in Gegenwart von $SnCl_4$ (GEIPERT, *B.* **37**, 670). — Pyramiden (aus verd. Alkohol). F: 241° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas schwerer in Eisessig, sehr wenig in siedendem Benzol und Chloroform. — $AgC_{24}H_{23}O_3$. Gelblicher Niederschlag.

(Formel: $HO-C_6H_2[CH(CH_3)_2](CH_3)-C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$)

4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenylessigsäure-methylester $C_{26}H_{28}O_3$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenylessigsäure, festem Kali, CH_3I und Methylalkohol (GEIPERT, *B.* **37**, 670). — Prismen. F: 137—138°. Ziemlich schwer löslich in Methylalkohol, leicht in heißem Eisessig und kaltem Chloroform.

n) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-26}O_3$.

γ-Oxy-α.β.δ-triphenyl-α-butylen-α-carbonsäure, γ-Oxy-α.β.δ-triphenyl-propylidenessigsäure $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert die aus Diphenylmaleinsäureanhydrid, Phenylessigsäure und Natriumacetat bei 220—225° erhältliche Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - C{=}CH \cdot C_6H_5 \\ \| \quad\quad > O \\ C_6H_5 \cdot C - CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2473) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - CH - CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \| \quad\quad > O \\ C_6H_5 \cdot C - CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2472) und erwärmt diese mit alkoh. Kali (G. COHN, *B.* **24**, 3862). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). — F: 173—174°. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen. — Wird durch $POCl_3$ in das entsprechende Lacton zurückverwandelt. — $AgC_{23}H_{19}O_3$. Weiße Flocken.

Äthylamid $C_{25}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - CH - CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \| \quad\quad > O \\ C_6H_5 \cdot C - CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2472) beim Erhitzen mit alkoh. Äthylamin im geschlossenen Rohr auf 180° (G. COHN, *B.* **24**, 3864). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—196°.

o) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_3$.

1. **2'-[9-Oxy-fluorenyl-(9)]-diphenyl-carbonsäure-(2)** $C_{26}H_{18}O_3$ = $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation der 2'-[Fluorenyl-(9)]-diphenyl-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 721) in alkal. Lösung (KLINGER, LONNES, *B.* **29**, 2155). — F: 177—179° (Zers.). — Spaltet sehr leicht Wasser ab unter Bildung des entsprechenden Lactons (Syst. No. 2473).

2. **9-[α-Oxy-benzhydryl]-fluoren-carbonsäure-(9)** $C_{27}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Fluorenyliden $> C(CO_2H) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$)

Eine Säure $C_{40}H_{30}O_4$, der möglicherweise die Formel (Fluorenyliden) $> C(CO_2H) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ zukommt, s. S. 344.

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{12}O_4$.

1. ***Cyclohexandiol-(1.2)-carbonsäure-(1), 1.2-Dioxy-hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{12}O_4 = H_2C<^{CH_2\cdot CH(OH)}_{CH_2 —— CH_2}>C<^{OH}_{CO_2H}$. *B.* Beim Erwärmen der 1.2-Dibrom-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 10) mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumcarbonat in verd. wäßr. Lösung (ASCHAN, *A.* **271**, 280). — Krystallinisch. Ziemlich schwer löslich in Äther. — $Ca(C_7H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser.

Diacetat $C_{11}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_9\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Calciumsalz der 1.2-Dioxy-hexahydrobenzoesäure mit Acetylchlorid und einigen Tropfen Wasser (A., *A.* **271**, 282). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Monoklin (RAMSAY, *A.* **271**, 283). F: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol.

2. ***Cyclohexandiol-(3.5)-carbonsäure-(1), 3.5-Dioxy-hexahydrobenzoesäure-(1)*** $C_7H_{12}O_4 = H_2C<^{CH(OH)\cdot CH_2}_{CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

3.5-Dimethoxy-hexahydrobenzoesäure $C_9H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_9\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-benzoesäure durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol (EINHORN, D. R. P. 81443; *Frdl.* **4**, 1316). — Öl. Leicht löslich in Äther. — Calciumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol).

2. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{16}O_4$.

1. ***1-Methyl-cyclohexandiol-(3.4)-essigsäure-(4), 1.2-Dioxy-4-methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_4 = CH_3\cdot HC<^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH(OH)}>C<^{OH}_{CH_2\cdot CO_2H}$. *B.* Aus dem Lacton der 4-Brom-1-methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(4) (Syst. No. 2460) durch längeres Erwärmen mit verd. Kalilauge (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1971). — Sirup. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum das zugehörige Lacton (Syst. No. 2507).

2. ***Cyclopentandiol-(3.4)-[α-isobuttersäure]-(1) (?), α-[3.4-Dioxy-cyclopentyl]-isobuttersäure (?), Dioxydihydrocamphoceensäure, Dioxy-camphoceansäure*** $C_9H_{16}O_4 = {HO\cdot HC\cdot CH_2 \atop HO\cdot HC\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (?). Zur Konstitution vgl. BLAISE, BLANC, *Bl.* [3] **23**, 177. — *B.* Entsteht durch vorsichtige Oxydation von camphoceensaurem Natrium (Bd. IX, S. 55) mittels 1%iger Permanganatlösung unter Kühlung (JAGELKI, *B.* **32**, 1507). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther. — Spaltet bei 186° Wasser ab und liefert bei der Destillation im Vakuum Camphoceonsäure $C_9H_{14}O_3$ (Syst. No. 1284) und ein Oxylacton $C_9H_{14}O_3$ (Syst. No. 2507). Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure α.α-Dimethyl-tricarballylsäure (Bd. II, S. 827).

3. ***1.2.3-Trimethyl-cyclopentandiol-(2.3)-carbonsäure-(1), Dioxydihydrolaurolensäure***[1]***, Dioxydihydrolauronolsäure*** $C_9H_{16}O_4 = {(HO)(CH_3)C\cdot C(CH_3)(OH) \atop H_2C —— CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Laurenon bei der Oxydation der Lauronolsäure (Bd. IX, S. 56) mit Permanganat (TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 2951). — Krystalle (aus Wasser). F: 153—154°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Benzol, Ligroin, Essigester (TIE., TIG.). — Bei der Oxydation mit CrO_3 oder HNO_3 entsteht keine Camphoronsäure (TIE., TIG.; TIGGES, *J. pr.* [2] **87** [1913], 6). — $HO\cdot CuC_9H_{15}O_4$. Schwer löslich (TIE., TIG.).

[1]) Zu dieser Bezeichnung vgl. Bd. IX, S. 56 Anm. 1.

4. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentandiol-(4.5)-carbonsäure-(2), Dioxydihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C—CH(CO_2H) \\ HO\cdot HC\cdot C(CH_3)(OH) \end{matrix} > C(CH_3)_2$.

a) Aktive Form. *B.* Durch Oxydation von linksdrehender α-Campholytsäure (Bd. IX, S. 60) mit Permanganat (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2940). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Essigester). F: 158°.

b) Inaktive Form. *B.* Bei der Oxydation von inaktiver α-Campholytsäure (Bd. IX, S. 60) mit $KMnO_4$ (BLANC, *Bl.* [3] **25**, 83). — Prismen (aus Wasser). F: 155°. Ziemlich löslich in Wasser.

5. ***1.1-Dimethyl-5-methylol-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2) (?), Dioxydihydroinfracampholensäure*** $C_9H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C——CH(CO_2H) \\ H_2C\cdot C(OH)(CH_2\cdot OH) \end{matrix} > C(CH_3)_2$ (?).

Amid $C_9H_{17}O_3N = (HO\cdot CH_2)(HO)C_5H_5(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Aus Infracampholensäureamid (Bd. IX, S. 61) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 0° (FORSTER, *Soc.* **79**, 117). — Prismen (aus Essigester) mit 1 Mol. Wasser, das bei 90° entweicht. Schmilzt wasserfrei bei 170°, wasserhaltig unscharf bei ca. 110°.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_4$.

1. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexandiol-(2.3)-carbonsäure-(2) (?), Dioxydihydro-β-cyclogeraniumsäure*** $C_{10}H_{18}O_4 = H_2C < \begin{matrix} CH_2\cdot C(CH_3)(OH) \\ CH_2——C(CH_3)_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Man führt Oxyjonolacton $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 2507) mit Bromwasserstoffsäure in das entsprechende Bromlacton $C_{10}H_{15}O_2Br$ über und kocht dieses mit Alkalilauge (TIEMANN, *B.* **31**, 858). — Krystalle (aus Wasser). F: 177,5°. Leicht löslich in Essigester, schwer in Benzol.

2. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexandiol-(3.4)-carbonsäure-(2), Dioxydihydro-α-cyclogeraniumsäure*** $C_{10}H_{18}O_4 = H_2C < \begin{matrix} CH(OH)\cdot C(CH_3)(OH) \\ CH_2———C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α-Cyclogeraniumsäure (Bd. IX, S. 65) mit Permanganat und 1 Mol.-Gew. Natronlauge (TIEMANN, *B.* **33**, 3715; vgl. T., SEMMLER, *B.* **26**, 2726). — Krystalle (aus Wasser). F: 198—200° (T.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, kaum in Benzol und Ligroin (T., S.). — Läßt sich durch Chromsäure in essigsaurer Lösung zu Isogeronsäure (Bd. III, S. 716) oxydieren (T.).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_4 = (HO)_2C_6H_6(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes der Dioxydihydro-α-cyclogeraniumsäure mit C_2H_5I in absol. Alkohol (T., *B.* **33**, 3717). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Wasser und Ligroin. — Läßt sich durch Chromsäure in essigsaurer Lösung zu β.β-Dimethyl-α-acetyl-adipinsäure-monoäthylester (Bd. III, S. 819) oxydieren.

3. ***Dioxycarbonsäure*** $C_{10}H_{18}O_4$, vielleicht ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $\begin{matrix} [(HO)(CH_3)_2C](HO)C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)\cdot CO_2H$. (Unbestimmt, ob strukturisomer oder stereoisomer mit der unter No. 4 aufgeführten Säure.) *B.* Aus dem durch Oxydation von rechtsdrehender Fencholsäure mit $KMnO_4$ und nachfolgende Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 189—190° (Syst. No. 2507) durch Erwärmen mit wenig überschüssiger Natriumäthylatlösung (WALLACH, *A.* **369**, 90, 94). — Krystalle (aus heißem Benzol). Schmilzt bei 130—133° (vorher sinternd). Sehr löslich in Wasser, schwer in heißem Benzol. — Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wieder größtenteils in das Oxylacton vom Schmelzpunkt 189—190° zurückverwandelt.

4. ***Dioxycarbonsäure*** $C_{10}H_{18}O_4$, vielleicht ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)*** $\begin{matrix} [(HO)(CH_3)_2C](HO)C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)\cdot CO_2H$. (Unbestimmt, ob strukturisomer oder stereoisomer mit der unter No. 3 aufgeführten Säure.) *B.* Aus dem durch Oxydation von rechtsdrehender Fencholsäure mit $KMnO_4$ und nachfolgende Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 70—71° (Syst. No. 2507) durch Erwärmen mit wäßr. Natronlauge (WALLACH, *A.* **369**, 91, 94). — Krystalle. F: 130°. — Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure wieder in das zugehörige Oxylacton vom Schmelzpunkt 70—71° zurückverwandelt.

5. ***1-Methyl-3-[methoäthylol-(3¹)]-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(2), Dioxydihydropulegensäure*** $C_{10}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(OH)[C(CH_3)_2\cdot OH] \\ H_2C\text{———}CH(CH_3) \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)[(HO)(CH_3)_2C]C_5H_6(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Pulegensäuremethylester (Bd. IX, S. 68) mit kalter 1⁰/₀iger Permanganatlösung (WALLACH, MEYER, COLLMANN, *A.* **327**, 126). — Weiße Masse. F: ca. 118—119°. — Wird schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise verseift. Durch Erwärmen mit Natriummethylat und darauffolgendes Ansäuern wird das Oxylacton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 129—130° (Syst. No. 2507) erhalten.

Dibenzoat des Methylesters $C_{25}H_{28}O_6 = (CH_3)[(C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3)_2C]C_5H_6(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (W., M., C., *A.* **327**, 127). — F: 204—205°.

6. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentandiol-(2.3)-essigsäure-(3), 1.2-Dioxy-2.3.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Dioxydihydro-β-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3)(OH) \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind theoretisch zwei diastereoisomere Reihen möglich, jede eine inaktive, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form umfassend. Möglicherweise stellen die beiden unter a und b aufgeführten inaktiven Säuren die beiden inaktiven Diastereoisomeren dar; doch ist die Konstitution der beiden Säuren nicht als ganz sichergestellt anzusehen (BREDT, Privatmitteilung).

a) ***Hochschmelzende Dioxydihydro-β-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_4 = (HO)_2C_5H_4(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei allmählichem Eintragen von 1 Tl. $KMnO_4$ in 3⁰/₀iger Lösung in eine gekühlte Lösung von 1 Tl. β-campholensaurem Natrium (vgl. Bd. IX, S. 69) (TIEMANN, *B.* **28**, 2175; **30**, 248). — Nadeln (aus Wasser oder Chloroform). F: 146° (T., *B.* **28**, 2175); sublimiert unzersetzt (T., *B.* **30**, 248); inaktiv; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (T., *B.* **28**, 2175), schwer in kaltem Chloroform (T., *B.* **30**, 248). — Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen 3.3-Dimethylhexanon-(2)-säure-(6) (Bd. III, S. 708) und etwas α.α-Dimethyl-glutarsäure (T., *B.* **30**, 253).

Campholenoxydsäure $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2C\cdot(CH_3)C\text{—}O \end{matrix} > C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 2573.

b) ***Niedrigschmelzende Dioxydihydro-β-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_4 = (HO)_2C_5H_4(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Oxydihydro-β-campholenolacton, Syst. No. 2507) entsteht aus Dihydro-β-campholenolacton (Syst. No. 2460) mit Chromsäure und wäßr. Schwefelsäure; man erwärmt es mit Alkalilauge und säuert vorsichtig mit verd. Schwefelsäure an (TIEMANN, *B.* **28**, 2174; *B.* **30**, 411). — Nadeln (aus Wasser). F: 91°. — Geht beim Erhitzen leicht wieder in das Lacton über.

7. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentandiol-(2.3)-essigsäure-(5), 3.4-Dioxy-2.2.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure, Dioxydihydro-α-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_4 = \begin{matrix} HO\cdot HC\text{——}CH_2 \\ (HO)(CH_3)C\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben einer Oxocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ (Syst. No. 1284) durch Oxydation des Natriumsalzes der rechtsdrehenden α-Campholensäure (Bd. IX, S. 71) in eiskalter wäßr. Lösung mit einer 2⁰/₀igen wäßr. Lösung von ca. 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* **28**, 2172; **29**, 3014; vgl. WALLACH, *A.* **269**, 339). — Krystalle (aus Wasser oder Chloroform). F: 144° (T.), 144—145° (W.). Ziemlich schwer löslich in Äther (W.), aus der Benzollösung durch Ligroin fällbar (T., *B.* **28**, 2172). $[\alpha]_D$: +58° 2′ (T., *B.* **29**, 3014). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: $2,5\times 10^{-5}$ (BINZ, *A.* **269**, 341). — Durch Oxydation in wäßr. Lösung mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht Isooxycamphersäure (Bd. III, S. 820), bei weiterer Einw. Isocamphoronsäure (Bd. II, S. 835), Terpenylsäure (Syst. No. 2619) und Terebinsäure (Syst. No. 2619) (T., *B.* **29**, 3017). Vorsichtige Oxydation mit HNO_3 führt zu Isodiketocamphersäure (Bd. III, S. 846) (T., *B.* **28**, 2174). — $AgC_{10}H_{17}O_4$. Amorph. Ziemlich leicht löslich in Wasser (W.).

4. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{34}O_4$.

1. ***α-Dioxydihydrochaulmoograsäure*** $C_{18}H_{34}O_4 = (HO)_2C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der isomeren β-Säure und anderen Produkten, wenn man eine Lösung von 100 g Chaulmoograsäure (Bd. IX, S. 80) und 50 g Kaliumhydroxyd in 5 l Wasser bei 16—20° mit 5 l einer 2⁰/₀igen Kaliumpermanganatlösung versetzt (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**,

564; vgl. P., GORNALL, *Soc.* **85**, 859). — Nadeln (aus Essigester). F: 105°; leicht löslich in Essigester; $[\alpha]_D$: +11,6° (0,5008 g in 100 ccm absol. Alkohol) (B., P.). — Natriumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{19}H_{36}O_4 = (HO)_2C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit $CH_3\cdot OH + H_2SO_4$ (B., P., *Soc.* **91**, 565). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 75—76°. $[\alpha]_D$: +12,4° (0,3360 g in 100 ccm Chloroform).

2. ***β-Dioxydihydrochaulmoograsäure*** $C_{18}H_{34}O_4 = (HO)_2C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$. *B.* s. unter No. 1. — Krystalle (aus Essigester). F: 92—93°; ziemlich schwer löslich in Essigester; $[\alpha]_D$: —14,2° (0,2936 g in 25 ccm absol. Alkohol) (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 565). — Natriumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{19}H_{36}O_4 = (HO)_2C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit $CH_3OH + H_2SO_4$ (B., P., *Soc.* **91**, 566). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 68—69°. Löst sich in Methylalkohol viel leichter als der Methylester der α-Säure. $[\alpha]_D$: —15,8° (0,8420 g in 100 ccm Chloroform).

b) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-4}O_4$.

Cyclopenten-(3)-diol-(1.3)-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} HO\cdot C\cdot CH_2 \\ HC\cdot CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$

2.4-Dichlor-cyclopenten-(3)-diol-(1.3)-carbonsäure-(1) $C_6H_6O_4Cl_2 = \begin{matrix} HO\cdot C{-}CHCl \\ ClC{-}CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.4-Dichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1), Syst. No. 1397.

2.2.4-Trichlor-cyclopenten-(3)-diol-(1.3)-carbonsäure-(1) $C_6H_5O_4Cl_3 = \begin{matrix} HO\cdot C{-}CCl_2 \\ ClC{-}CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1), Syst. No. 1397.

Diacetat der 2.2.4-Trichlor-cyclopenten-(3)-diol-(1.3)-carbonsäure-(1) (?) $C_{10}H_9O_6Cl_3 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_5H_2Cl_3\cdot CO_2H$ (?) *B.* Beim Kochen der 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) bezw. 2.2.4-Trichlor-cyclopenten-(3)-diol-(1.3)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 1397) mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* **20**, 2784). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 188—192°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Ammoniak und in Soda. — Wird von heißem Wasser langsam verseift.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_4$.

1. ***2.3-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.3-Dioxy-benzoesäure, Brenzcatechin-carbonsäure-(3)*** $C_7H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben viel Protocatechusäure bei 16-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Brenzcatechin mit 4 Tln. Ammoniumcarbonat und 5 Tln. Wasser auf 130—140° (MILLER, *A.* **220** 116; vgl. PRAXMARER, *M.* **27**, 1200). Aus 1 Tl. Brenzcatechin beim Erhitzen mit 2 Tl. Kaliumdicarbonat und 2 Tln. Glycerin im Kohlendioxydstrom auf 180—210° (P., *M.* **27**, 1200). Man behandelt das Dinatriumsalz des Brenzcatechins mit CO_2 bei gewöhnlicher Temp. unter hohem Druck und erhitzt das Reaktionsprodukt in Kohlendioxydatmosphäre im Autoklaven auf 120—140° (SCHMITT, HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 2). Beim Schmelzen von 3-Jod-salicylsäure (S. 112) mit Kali (M., *A.* **220**, 126). Durch Oxydation von salicylsaurem Ammonium mit H_2O_2 in der Kälte (DAKIN, HERTER, *C.* **1907** II, 2046). — Scheidet sich aus wäßr. Lösung beim Verdunsten bei möglichst niedriger Temp. in Nadeln mit $2H_2O$ aus, die bei 100° wasserfrei werden (M.). Krystallisiert aus warm gesättigter wäßr. Lösung beim Erkalten mit $^1/_2$ H_2O, wird bei 100° wasserfrei (P.). Wird aus warm gesättigter wäßr. Lösung oder aus Äther in wasserfreien, zu Warzen geordneten Nadeln erhalten (M.). Schmilzt wasserfrei bei 204° (M.; SCHM., H.; P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}14\times10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 248). Gibt mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung, die auf Zusatz von Soda in Violettrot übergeht (M.). — Spaltet sich beim Schmelzen in CO_2 und Brenzcatechin; langsam erfolgt diese Spaltung

schon bei 160° (M.). Brenzcatechin-carbonsäure-(3) gibt beim Verreiben mit Brom Tetrabrombrenzcatechin (Bd. VI, S. 786) (P.). Bei mehrtägigem Stehen einer äther. Lösung von Brenzcatechin-carbonsäure-(3) mit Brom in Äther im Sonnenlicht entsteht ein Gemisch von Tetrabrombrenzcatechin und einer (nicht ganz rein erhaltenen) Dibrombrenzcatechincarbonsäure (P.) Durch 6-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes der Brenzcatechin-carbonsäure-(3) mit $KHCO_3$ und Glycerin im Kohlendioxydstrom auf 210° entsteht 2.3-Dioxy-terephthalsäure (P.). — $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystallinisch (P.). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 4\,H_2O$. Bräunlich krystallinisch (P.). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 5\,H_2O$. Prismen. 1 Tl. löst sich bei 18° in 95—100 Tln. Wasser (M.).

2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure, 3-Methoxy-salicylsäure[1], **Guajacolcarbonsäure** $C_8H_8O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus Guajacolnatrium und CO_2 beim Erhitzen über 100° unter Druck (Chem. Fabrik v. HEYDEN, D. R. P. 51381; *Frdl.* **2**, 133). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser); wird über konz. Schwefelsäure oder bei 100° wasserfrei; schmilzt wasserfrei bei 152° (FRITSCH, *A.* **301**, 354). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt (Ch. F. v. H.). — Spaltet sich beim Erhitzen in CO_2 und Guajacol (Ch. F. v. H.). Liefert bei der Behandlung mit Natrium in siedendem Amylalkohol Pimelinsäure (EINHORN, LUMSDEN, MEYENBERG, *A.* **286**, 266). — Wirkt stark antiseptisch (Ch. F. v. H.).

2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Methoxy-salicylsäure-methylester[1] $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Esterifizierung der 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure in methylalkoholischer Lösung (FRITSCH, *A.* **301**, 355). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 63° (FR.), 73° (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 61).

2.3-Dimethoxy-benzoesäure-methylester, Veratrol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Brenzcatechin-carbonsäure-(3) mit methylalkoholischer Kalilauge und CH_3I im Druckrohr auf 110° (PRAXMARER, *M.* **27**, 1204). Aus dem Kaliumsalz des 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure-methylesters durch Erhitzen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 140° (FRITSCH, *A.* **301**, 356). — Nadeln oder tafelförmige Krystalle (aus Äther). F: 57,5° (P.), 47°; Kp_{50}: 184—185° (F.). — Liefert durch Kondensation mit Chloral 6.7-Dimethoxy-3-trichlormethyl-phthalid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2531) (F.).

$CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, CO, O, $CH—CCl_3$

2.3-Dioxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 4-stdg. Erwärmen von 1 Tl. Brenzcatechin-carbonsäure-(3) mit 10 Tln. absol. Alkohol und 5 Tl. H_2SO_4 im Wasserbad am Rückflußkühler (PRAXMARER, *M.* **27**, 1204). — Krystallkörner (aus Benzol). F: 130,5°; löslich in Alkohol (P.).

6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hemipinsäure (Syst. No. 1163) in Eisessig mit roter, rauchender Salpetersäure in Gegenwart von einigen Tropfen H_2SO_4 bei der Siedetemperatur (WEGSCHEIDER, v. RUŠNOV, *M.* **29**, 546; W., KLEMENC, *M.* **31**, 730). — Weiße Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 189—190° (W., v. R.), 188—189°; mäßig löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser (W., K.). — Gibt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom unter 15—20 mm Druck auf 230° 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure-methylester (s. u.) und 4-Nitro-guajacol (Bd. VI, S. 788), mit $Ca(OH)_2$ bei 230° und 20—30 mm Druck neben den gleichen Produkten anscheinend 4-Nitro-brenzcatechin; das Kaliumsalz gibt mit $Ca(OH)_2$ unter analogen Bedingungen 4-Nitro-veratrol (Bd. VI, S. 789) (W., K.). Wird von konz. Salpetersäure in 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure (s. u.) übergeführt (W., K.). Gibt mit siedendem Anilin 4-Nitro-guajacol und 4-Nitro-veratrol (W., K.).

6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure mit CH_3I (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 733). Aus der 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure beim Erhitzen im Wasserstoffstrom unter 15—20 mm Druck auf 230°, neben 4-Nitro-guajacol (W., K.). — F: 76—77° (aus Benzol durch Petroläther).

x-Nitro-2-oxy-3-methoxy-benzoesäure-methylester $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren des 2-Oxy-3-methoxy-benzoesäure-methylesters (s. o.) in Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 61). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°.

5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure $C_9H_8O_8N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 714. — *B.* Bei der Nitrierung von 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade (W., K., *M.* **31**, 742). Aus Hemipinsäure in siedendem Eisessig und konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,52) oder mit rauchender Salpetersäure ohne Lösungsmittel (W., K.,

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

M. **31**, 739, 740). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 6-Nitro-hemipinsäure (Syst. No. 1163) bei 60° (W., K., *M.* **31**, 743). 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure-methylester entsteht bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,53) auf α-Hemipinmethylestersäure (Syst. No. 1163) bei 30—50°; man verseift den Ester mit Kalilauge (W., STRAUCH, *M.* **29**, 561). Der genannte Ester entsteht ferner aus Opiansäuremethylester (Syst. No. 1432) bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 0°, von rauchender Salpetersäure allein oder von Acetylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff (W., MÜLLER, CHIARI, *M.* **29**, 724). — Schwach gelbliche Nädelchen (aus Benzol). F: 196—197° (Zers.) (W., K.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Benzol (W., ST.).

5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{10}O_8N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure mit CH_3I (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 742). Weitere Bildungen s. in dem vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 89—90° (W., STRAUCH, *M.* **29**, 562), 88—89° (W., K.).

5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_8N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Opiansäureäthylester (Syst. No. 1432) mit rauchender Salpetersäure bei 50° (WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, *M.* **29**, 737). — Fast weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 83,5—84,5°.

2. ***2.4-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.4-Dioxy-benzoesäure, Resorcin-carbonsäure-(4), β-Resorcylsäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. Die vom Namen „β-Resorcylsäure" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Neben γ-Resorcylsäure (S. 388) und α-Resodicarbonsäure (Syst. No. 1163) bei 12—14-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Resorcin mit 4 Tln. Ammoniumcarbonat und 5 Tln. Wasser im Druckrohr auf 120—130° (SENHOFER, BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II, 506; *J.* **1880**, 835). Aus Resorcin und $KHCO_3$ in Glycerin beim 18-stdg. Erhitzen auf 210° im CO_2-Strom, neben γ-Resorcylsäure und α-Resodicarbonsäure (BR., *A.* **351**, 320). Beim Schmelzen von Resorcylaldehyd (Bd. VIII, S. 241) mit Kali (TIEMANN, REIMER, *B.* **12**, 997; TIE., PARRISIUS, *B.* **13**, 2359). Beim Schmelzen von Päonol (Bd. VIII, S. 267) mit Kali, neben anderen Produkten (NAGAI, *B.* **24**, 2849). Durch Schmelzen von 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1552) mit Kali (ASCHER, *A.* **161**, 11). Beim Schmelzen von Benzoesäure-disulfonsäure-(2.4) (Syst. No. 1585) mit Kali (BLOMSTRAND, *B.* **5**, 1088) unterhalb 250° (FAHLBERG, *Am.* **2**, 196). Beim Schmelzen von Umbelliferon (Formel I) (Syst. No. 2511) mit Kali (TIE., REI.; TIE., PARR.). Bei der Oxydation von Morin

[Schema: CO_2H an 1, OH an 2 und 4; Ringpositionen 1–6]

I. HO–[Benzolring]–CH:CH–CO–O (Umbelliferon)

II. HO–[Benzolring, OH]–CO–CO–O–CH–[Benzolring]–OH, OH (Morin)

Formel II) (Syst. No. 2569) mit Salpetersäure (BENEDIKT, HAZURA, *M.* **5**, 170). Bei der Kalischmelze des Formononetins (Syst. No. 4776) (v. HEMMELMAYR, *M.* **24**, 150). Beim Schmelzen von Cyanomaclurin (Syst. No. 4865) mit KOH bei 200—220° (PERKIN, *Soc.* **87**, 717). — *Darst.* Man erwärmt 20 g rohes Resorcin mit 100 g Kaliumdicarbonat und 200 g Wasser $1^1/_2$ Stdn. am Rückflußkühler, kocht dann rasch auf, übersättigt nach dem Erkalten mit Salzsäure und schüttelt mit Äther aus. Der äther. Lösung entzieht man die β-Resorcylsäure durch Schütteln mit einer wäßr. Lösung von Natriumdicarbonat (BISTRZYCKI, v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 1985).

Krystallisiert aus Äther in Nadeln mit 3 Mol. H_2O (ASCHER, *A.* **161**, 11). Krystallisiert aus Wasser mit wechselnden Mengen Krystallwasser (vgl. SENHOFER, BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II, 511; *J.* **1880**, 837; TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2359); es finden sich folgende Angaben: 3 Mol. H_2O (SEN., BR.); $2^1/_2$ H_2O (BLOMSTRAND, *B.* **5**, 1090; vgl. indessen FAHLBERG, *Am.* **2**, 197); $1^1/_2$ H_2O (SEN., BR.; FAHL.); $^1/_2H_2O$ (SEN., BR.; TIE., PARR.). Hat lufttrocken die Zusammensetzung $C_7H_6O_4 + {^1/_2}H_2O$ (FAHL., *Am.* **2**, 196; BISTRZYCKI, v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 1985). Wird bei 100° wasserfrei (SEN., BR.; TIE., PARR.). Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure wird, da schon vor dem Schmelzen Kohlendioxyd abgespalten wird (vgl. SEN., BR.), verschieden angegeben: 194° (ASCHER, *A.* **161**, 12; BL.; FAHL), 194—200° (Zers.) (SEN., BR.), 197° (BENEDIKT, HAZURA, *M.* **5**, 171), 204—206° (Zers.) (TIE., PARR.), 206° (PER., *Soc.* **87**, 717), 213° (bei raschem Erhitzen) (BI., v. KO.). Löslich in 381 Tln. Wasser von 17° (BL.), leicht in warmem Wasser, in Alkohol und Äther (A.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 677,2 Cal., bei konstantem Druck: 676,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 132). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,15 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 249), $4,96 \times 10^{-4}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1331). Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinitätskonstante: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 104. Änderung der Leitfähigkeit der β-Resorcylsäure bei schrittweiser Neutralisation mit

Natronlauge: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 749. — Die wäßr. Lösung wird durch Chlorkalk erst violett, dann rot und gelbbraun gefärbt (SEN., BR.). Die wäßr. Lösung gibt mit wenig $FeCl_3$ eine fast reine Rotfärbung, die auf weiteren Zusatz des Reagens in Braunrot übergeht (SEN., BR.; vgl. BL.; FAHL.). — β-Resorcylsäure zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Resorcin (SENHOFER, BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II, 511; *J.* **1880**, 837; TIE. PARR., *B.* **13**, 2359); die Abspaltung von CO_2 beginnt bei langsamem Erhitzen schon bei 160—165°; bei längerem Erhitzen auf 170° tritt vollständige Schmelzung ein (SEN., BR.). Auch beim Erhitzen von β-Resorcylsäure mit Natron auf 286° wird Resorcin gebildet (SEN., bei BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1259). Bei der Einw. von Brom in Äther entstehen je nach der angewandten Brommenge Monobrom- und Dibrom-β-resorcylsäure (S. 382) (ZEHENTER, *M.* **2**, 473). Bei der Einw. von Bromwasser entsteht 2.4.6-Tribrom-resorcin (ZEH.). β-Resorcylsäure gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure 5-Nitro-β-resorcylsäure und Styphninsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* **25**, 21; **26**, 185). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine Monosulfonsäure (Syst. No. 1588) (SEN., BR.; ZEH.). Reagiert im Gegensatz zu α-Resorcylsäure (S. 404) bei längerem Kochen mit $SOCl_2$ nicht (H. MEYER, *M.* **22**, 432). — Beim Kochen des basischen Natriumsalzes der β-Resorcylsäure mit CH_3I in methylalkoholischer Lösung entstehen 4-Methyläther-β-resorcylsäure, 2-Oxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure (S. 419) und 2-Oxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester (PERKIN, *Soc.* **67**, 993, vgl. TIE., PARR.). β-Resorcylsäure gibt in siedender methylalkoholischer Lösung mit 2 Mol.-Gew. KOH und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid in guter Ausbeute 4-Methyläther-β-resorcylsäure (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2309). Das Silbersalz der β-Resorcylsäure gibt bei der Behandlung mit CH_3I neben anderen Produkten sehr geringe Mengen des Methylesters der 2.4-Dioxy-3-methyl-benzoesäure (S. 419) (HERZIG, WENZEL, BATSCHA, *M.* **24**, 116; HER., WE., *M.* **24**, 886). Bei der Einwirkung von Diazomethan auf β-Resorcylsäure entsteht 4-Methyläther-β-resorcylsäure-methylester (HER., WE., BATSCHA, *M.* **24**, 887). β-Resorcylsäure gibt mit Dimethylsulfat und Kalilauge Dimethyläther-β-resorcylsäure-methylester (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **87**, 159). Geschwindigkeit der Veresterung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, *M.* **28**, 685. Beim Kochen des basischen Natriumsalzes der β-Resorcylsäure in alkoh. Lösung mit überschüssigem Äthyljodid entsteht als Hauptprodukt 4-Äthyläther-β-resorcylsäure-äthylester neben 4-Äthyläther-β-resorcylsäure (PERKIN, *Soc.* **67**, 995). β-Resorcylsäure gibt in siedender alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. KOH und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Äthylbromid oder Äthyljodid 4-Äthyläther-β-resorcylsäure (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2309; vgl. GREGOR, *M.* **16**, 881; HERZIG, WENZEL, BATSCHA, *M.* **24**, 890). Läßt man auf β-Resorcylsäure in Äther einen Überschuß von Äthyljodid in Gegenwart von Silberoxyd einwirken, so erhält man Diäthyläther-β-resorcylsäure-äthylester (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **42**, 1397). Aus 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und 2 Mol.-Gew. β-Resorcylsäure in Gegenwart von Salzsäure bildet sich 5.5'-Methylen-di-β-resorcylsäure (Syst. No. 1203); in Gegenwart von $NaNO_2$-haltiger konz. Schwefelsäure reagiert 1 Mol.-Gew. Formaldehyd mit 3 Mol.-Gew. β-Resorcylsäure unter Bildung von Trioxyaurintricarbonsäure (Syst. No. 1503) (CARO, *B.* **25**, 944; vgl. NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* **41**, 81). Mit Acetaldehyd liefert β-Resorcylsäure in Gegenwart von konz. Salzsäure eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_8$, die in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester löslich, in Wasser sehr wenig löslich, jedoch außerordentlich hygroskopisch ist und sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen (KAHL, *B.* **31**, 150). Gibt beim Schütteln mit Chlorameisensäuremethylester in NaOH nur O^4-Carbomethoxy-β-resorcylsäure (S. 380) (E. FISCHER, *B.* **42**, 215, 224). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf β-Resorcylsäure in alkal. Lösung entsteht 5-Benzolazo-β-resorcylsäure (Syst. No. 2144) und 4.6-Bis-benzolazo-resorcin (Syst. No. 2126) (LIMPRICHT, *A.* **263**, 244). β-Resorcylsäure liefert mit diazotiertem m- oder p-Nitro-anilin in saurer Lösung gelbe bezw. orangegelbe Farbstoffe (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 81501; *Frdl.* **4**, 786).

$KC_7H_5O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (SEN., BR.). — $Cu(C_7H_5O_4)_2 + 8H_2O$. Smaragdgrüne Prismen. Verliert im Vakuum $6H_2O$ (SEN., BR.). — $CuC_7H_4O_4 + 2H_2O$. Schmutziggelbes Krystallpulver. Verliert bei 100° $1H_2O$ (SEN., BR.). — $AgC_7H_5O_4$. Schwer löslicher Niederschlag (SEN., BR.). — $Ba(C_7H_5O_4)_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (A.). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Säulen (aus heißem Wasser beim langsamen Erkalten). Leicht löslich in Wasser (SEN., BR.). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 7H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (BE., HA.). — $ZrK_2(C_7H_4O_4)_3 + 4H_2O$. Krystalle (MANDL, *Z. a. Ch.* **37**, 291). — $OBiC_7H_5O_4$. *B.* Durch Behandeln von wasserfreiem Wismutoxyd mit überschüssiger β-Resorcylsäure in Gegenwart von Wasser auf dem Wasserbade (THIBAULT, *Bl.* [3] **31**, 37). Weißes mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 208°, ohne zu schmelzen. D^{16}: 2,62. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch verd. Säuren und Alkalien zersetzt.

4-Oxy-2-methoxy-benzoesäure, 2-Methyläther-β-resorcylsäure $C_8H_8O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GREGOR, *M.* **16**, 891. — *B.* Man versetzt eine Lösung von 15 Tln. 2-Methoxy-4-acetoxy-benzaldehyd in 1000 Tln. warmem Wasser mit einer Lösung von 7,5 Tln. $KMnO_4$ in 1000 Tln. Wasser und spaltet aus der (nicht

isolierten) Methoxy-acetoxy-benzoesäure die Acetylgruppe durch Kochen mit Kalilauge ab (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2375). — Krystallisiert schwer. Ziemlich leicht löslich in Wasser; gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (T., P.).

2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure, 4-Methyläther-β-resorcylsäure, 4-Methoxy-salicylsäure[1] $C_8H_8O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GREGOR, *M.* **16**, 891. — *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Resorcinmonomethyläthers mit trocknem Kohlendioxyd auf 215° (KÖRNER, BERTONI, *B.* **14**, 847). Entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β-Resorcylsäure in Methylalkohol mit 2 Mol.-Gew. KOH und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. CH_3I auf dem Wasserbade (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2309). 4-Methyläther-β-resorcylsäure-methylester entsteht, wenn man β-Resorcylsäure mit mindestens 2 Mol.-Gew. Natriummethylat in Methylalkohol umsetzt und die Lösung des so erhaltenen sekundären Natriumsalzes mit Methyljodid in geringem Überschuß im geschlossenen Rohr auf 100—110° erhitzt; man verseift den Ester durch Kochen mit verd. Kalilauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2376; vgl. PERKIN, *Soc.* **67**, 993). Der genannte Ester entsteht ferner durch Einw. von Diazomethan auf die β-Resorcylsäure; man verseift den Ester mit KOH in Methylalkohol (HERZIG, WENZEL, BATSCHA, *M.* **24**, 888). 4-Methyläther-β-resorcylsäure entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Alkalilaugen auf Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon (S. 380) (v. KO., PAUL, *B.* **35**, 2611; GILBODY, PERKIN, *Soc.* **81**, 1051, 1052). Bei der Einw. verd. wäßr. Alkalien auf Nitrooxydihydrotetramethylhämatoxylonnitrat („Dinitrotetramethylhämatoxylon") $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$ (Syst. No. 2843) in der Wärme (HE., POLLAK, *B.* **36**, 2321). — Nadeln (aus Wasser). F: 151° (PE.), 151,5° (KÖ., BE.), 154° (TIE., PARR.; HE., WE., BA.). Löslich in 135 Tln. Wasser bei 20° und in 40 Tln. bei 100° (KÖ., BE.); leicht löslich in Alkohol und Äther (TIE., PARR.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rotviolett gefärbt (TIE., PARR.). — Zerfällt bei raschem Erhitzen leicht in CO_2 und Resorcinmonomethyläther (KÖ., BE.). — Salze: KÖ., BE., *B.* **14**, 848. $NaC_8H_7O_4 + H_2O$. — $KC_8H_7O_4$. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 4H_2O$. — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

2.4-Dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläther-β-resorcylsäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des aus 4-Methyläther-β-resorcylsäure-methylester, CH_3I und KOH entstehenden 2.4-Dimethoxy-benzoesäure-methylesters (HERZIG, WENZEL, BATSCHA, *M.* **24**, 889). Durch Oxydation des Resorcylaldehyddimethyläthers mit $KMnO_4$ (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2378; WILL, *B.* **16**, 2117; LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **41**, 1613). Durch Oxydation von 2.4-Dimethoxy-β-methyl-zimtsäure mit $KMnO_4$-Lösung (v. PECHMANN, DUISBERG, *B.* **16**, 2126; v. PE., COHEN, *B.* **17**, 2133). Aus Morinpentamethyläther (Syst. No. 2569) mit alkoh. Kali auf dem Wasserbad (HERZIG, HOFMANN, *B.* **42**, 156). — Nadeln (aus Wasser). F: 108° (TIE., PA.; v. PE., D.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (TIE., PA.). — Gibt mit $AlCl_3$ und Acetylchlorid 4.6-Dimethoxy-3-acetyl-benzoesäure (Syst. No. 1433) (LIE., LIN.). — $AgC_9H_9O_4$. Nadeln (aus Wasser) (TIE., PA.).

2-Oxy-4-äthoxy-benzoesäure, 4-Äthyläther-β-resorcylsäure, 4-Äthoxy-salicylsäure[1] $C_9H_{10}O_4 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GREGOR, *M.* **16**, 891; PERKIN, *Soc.* **67**, 996. — *B.* Beim Eintragen von 1,5 Tln. $KMnO_4$ in verd. wäßr. Lösung in die Lösung von 1 Tl. Resacetophenon-4-äthyläther (Bd. VIII, S. 268) in verd. Natronlauge (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2307). Entsteht neben 2-Oxy-4-äthoxy-phenylglyoxylsäure beim Behandeln von Fisetoldiäthyläther (Bd. VIII, S. 396) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (HERZIG, v. SMOLUCHOWSKI, *M.* **14**, 47). Entsteht neben 4-Äthyläther-β-resorcylsäure-äthylester, wenn man das basische Natriumsalz der β-Resorcylsäure (erhalten aus β-Resorcylsäure und der berechneten Menge Natriumäthylat) in Alkohol mit Äthyljodid kocht (PERKIN, *Soc.* **67**, 995). Man trägt allmählich 250 g C_2H_5I in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 40 g β-Resorcylsäure und 90 g KOH in Alkohol ein, versetzt nach 3—4 Stdn. nochmals mit 90 g KOH und 250 g C_2H_5I und kocht bis zur neutralen Reaktion (GR., *M.* **16**, 882). Wird in guter Ausbeute erhalten beim Erwärmen von β-Resorcylsäure in Alkohol mit 2 Mol.-Gew. KOH und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Äthylbromid oder Äthyljodid bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (v. K., T.). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 152—154° (HE., v. S.; v. K., T.), 154° (GR., *M.* **16**, 886). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol (GR., M. **16**, 886). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rosenrot gefärbt, beim Stehen geht die Farbe in Violett über (GR., *M.* **16**, 887). — Bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Diäthoxyxanthon $C_{17}H_{16}O_4$ (Syst. No. 2535) (P.). — $NaC_9H_9O_4 + H_2O$. Schuppen (GR., *M.* **16**, 887). — $KC_9H_9O_4$. Schuppen (GR., *M.* **17**, 226). — $AgC_9H_9O_4 + 10H_2O$. Niederschlag (GR., *M.* **16**, 888). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nädelchen (GR., *M.* **16**, 888). — $Pb(C_9H_9O_4)_2 + 8H_2O$. Niederschlag (GR., *M.* **16**, 889).

---

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

2.4-Diäthoxy-benzoesäure, Diäthyläther-β-resorcylsäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1 Tl. Resorcylaldehyd-diäthyläther (Bd. VIII, S. 242) mit 2 Tln. $KMnO_4$ in 200 Tln. Wasser (TIEMANN, LEWY, *B.* **10**, 2215). Aus Diäthyläther-β-resorcylsäure-äthylester mit siedendem wäßr.-alkoh. Kali (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **42**, 1397). Beim Erhitzen von 2.4-Diäthoxy-phenylglyoxylsäure mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung (GREGOR, *M.* **16**, 627). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Schuppen (aus Benzol). F: 99° (T., LE.; GR.). — Bei der Einw. von Acetylchlorid und $AlCl_3$ entsteht ein Gemisch von Resacetophenon-monoäthyläther-carbonsäure-(5) und Resacetophenon-diäthyläther-carbonsäure-(5) (LIE., LIN., *B.* **41**, 1613). — $AgC_{11}H_{13}O_4$ (GR.).

4-Methoxy-2-phenoxy-benzoesäure, 5-Methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)(C_6H_5 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1,9 g 2-Chlor-4-methoxy-benzoesäure, 1,9 g Phenol, 1 g KOH, 0,05 g Kupferpulver und etwas Alkohol beim Erhitzen bis 200° (ULLMANN, WAGNER, *A.* **355**, 369). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol-Ligroin). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, sehr wenig in Ligroin.

4-Methoxy-2-[6-nitro-3.4-dimethoxy-phenylacetonyl-oxy]-benzoesäure, Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon $C_{19}H_{19}O_9N$, s. nebenstehende Formeln. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **81**, 1022; PE., ROBINSON, *Soc.* **93**, 501. — *B.* Man fügt 10 g feingepulvertes Trimethylbrasilon (Syst. No. 2568) in kleinen Portionen zu 50 ccm konz.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$ bezw.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 <\!\!\begin{smallmatrix} O \cdot CH_2 \\ CO - O \end{smallmatrix}\!\!> C(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$

Salpetersäure unter Kühlung (GILBODY, PE., *Soc.* **81**, 1049; vgl. auch PE., *B.* **35**, 2946; BOLLINA, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1676). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: 225° (B., v. K., T.); schwärzt sich bei 225°, schmilzt bei ca. 230° unter Zersetzung (G., PE.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin und Wasser; löslich in heißer Sodalösung mit violetter Farbe (G., PE.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen und Erwärmen indigoblau und bei Zusatz von Alkohol tief violett wird (G., PE.). — Färbt sich im Licht intensiv gelb (G., PE.). — Oxydation mit $KMnO_4$ bei 25—30° führt zu 5-Methoxy-2-carboxy-phenoxyessigsäure (S. 381) (G., PE.). Liefert mit Alkalilauge 4-Methyläther-β-resorcylsäure, 6.6′-Dinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 1168), Nitrohomoveratrol (Bd. VI, S. 881), Ameisensäure und Glykolsäure (?) (v. K., PAUL, *B.* **35**, 2609; G., PE.). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein Acetylderivat $C_{21}H_{21}O_{10}N$ (Syst. No. 2843) (G., PE.). Mit Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung $C_{23}H_{23}O_4N_5$ (Syst. No. 2004) (PE., RO., *Soc.* **95**, 390).

Oxim $C_{19}H_{20}O_9N_2 = (CH_3 \cdot O)(HO_2C)C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 2321). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 159—162°. Die Lösung in verdünnten Alkalien ist rotviolett. — Mit alkoh. Salzsäure wird das Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon regeneriert.

4-Methoxy-2-acetoxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Päonolacetat (Bd. VIII, S. 268) (NAGAI, *B.* **24**, 2852). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Kalilauge 4-Methyläther-β-resorcylsäure.

O⁴-Carbomethoxy-β-resorcylsäure, β-Resorcylsäure-O⁴-carbonsäuremethylester $C_9H_8O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, *B.* **42**, 215. — *B.* Durch Schütteln von β-Resorcylsäure in n-Natronlauge mit Chlorameisensäuremethylester unter Kühlung (E. F., *B.* **42**, 224). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). Schmilzt bei 143° (korr.) (nach vorhergehendem Sintern). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Essigester, Äther und Chloroform, leicht in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ tiefrot. — Gibt mit Chlorameisensäuremethylester in Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin Dicarbomethoxy-β-resorcylsäure.

Dicarbomethoxy-β-resorcylsäure, β-Resorcylsäure-O².O⁴-bis-carbonsäuremethylester $C_{11}H_{10}O_8 = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von O⁴-Carbomethoxy-β-resorcylsäure in gekühltem Benzol in Gegenwart von Dimethylanilin mit Chlorameisensäuremethylester (E. FISCHER, *B.* **42**, 225). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther oder aus Alkohol + Wasser). Schmilzt gegen 159° (korr.) unter Schäumen. Leicht löslich in Aceton, Essigester, heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Chloroform, heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther.

5-Methoxy-2-carboxy-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man macht ein Gemisch von 3 g 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd und 5 g Chloressigsäure mit heißer 40%iger Kalilauge alkalisch und kocht 1/2 Stde.; hierauf verdünnt man mit Wasser, fügt $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu und kocht auf (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 504). Durch Oxydation von Trimethylbrasilin (Syst. No. 2442) mit $KMnO_4$ neben anderen Produkten (GILBODY, PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1407). Durch Oxydation von Nitrooxydihydrotrimethylbrasilon (S. 380) mit $KMnO_4$ (G., P., *Soc.* **81**, 1055). Bei der Oxydation von Tetramethyldihydrobrasileinol (Syst. No. 2453) mit CrO_3, neben Trimethylbrasilon (Syst. No. 2568) (ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1146). — Nadeln (aus Wasser). F: 174° (G., P., Y.), 175° (P., R.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, leicht in Methylalkohol und heißem Wasser (G., P., Y.). — Das beim Schmelzen mit KOH entstehende Produkt gibt mit $FeCl_3$ Resorcinreaktion (G., P., Y.). 5-Methoxy-2-carboxy-phenoxyessigsäure gibt beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 200—210° 3-Methoxy-phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 817) (G., P., Y.). — $Ag_2C_{10}H_8O_6$. Weiße gelatinöse Fällung (G., P., Y.). — Calciumsalz. Amorph (G., P., Y.). — Bariumsalz. Nadeln (G., P., Y.). — Magnesiumsalz. Platten (G., P., Y.).

CO_2H, $O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, $O \cdot CH_3$ (Formel)

5-Methoxy-2-carboxy-phenoxybrenztraubensäure (?) $C_{11}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brasilintrimethyläther (Syst. No. 2442) durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (PERKIN, *Soc.* **81**, 1013, 1029). — Farblose Krystalle (aus Essigsäure). Erweicht bei 208° und schmilzt bei 216° (bei schnellem Erhitzen). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heißem Eisessig. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 220—225° unter CO_2-Entwicklung und Sublimation einer krystallinischen Verbindung. Beim Schmelzen mit KOH entsteht eine Substanz, die mit $FeCl_3$ violette Färbung gibt. — $Ag_2C_{11}H_8O_7$. Weißer gelatinöser Niederschlag.

CO_2H, $O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ (?), $O \cdot CH_3$ (Formel)

2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 4-Methyläther-β-resorcylsäure-methylester, 4-Methoxy-salicylsäure-methylester[1] (früher Primulacampher genannt) $C_9H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *V.* In der Wurzel von Primula veris, wahrscheinlich in glykosidartiger Bindung, die durch ein Enzym „Primverase" gelöst wird (MUTSCHLER, *A.* **185**, 222; vgl. BRUNNER, *J.* **1904**, 1586; GORIS, DUCHER, *C.* **1907 I**, 1058; *C. r.* **149**, 948). — *B.* Aus β-Resorcylsäure mit Diazomethan (HERZIG, WENZEL, BATSCHA, *M.* **24**, 887). Eine weitere Bildung s. bei 4-Methyläther-β-resorcylsäure, S. 379. — Tafeln (aus Ligroin oder Äther). F: 49° (M.), 48—50° (H., W., BA.). Besitzt anisölartigen Geruch (M.; H., W., BA.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (M.). Leicht löslich in KOH (H., W., BA.). Gibt mit $FeCl_3$ rotviolette Färbung (M.; H., W., BA.). — Liefert beim Verseifen die 4-Methyläther-β-resorcylsäure (H., W., BA.).

2.4-Dimethoxy-benzoesäure-methylester, Dimethyläther-β-resorcylsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Resorcylsäure mit Dimethylsulfat und Kalilauge (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 159). Durch 6-stdg. Erwärmen von 4-Methyläther-β-resorcylsäure-methylester mit KOH und Methyljodid auf dem Wasserbade (HERZIG, WENZEL, BATSCHA, *M.* **24**, 889). — Öl. Kp: 294—296°; Kp_{13}: 160—162° (P., SCH.). — Liefert beim Verseifen die Dimethyläther-β-resorcylsäure (H., W., BA.; P., SCH.).

2.4-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester, Dimethyläther-β-resorcylsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethyläther-β-resorcylsäure beim Kochen mit Alkohol und H_2SO_4 (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 160). — Kp_{13}: 170°. — Reagiert in Äther mit Acetophenon bei Gegenwart von Natrium unter Bildung von 2.4-Dimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 435).

2-Oxy-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester, 4-Äthyläther-β-resorcylsäure-äthylester, 4-Äthoxy-salicylsäure-äthylester[1] $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst β-Resorcylsäure in alkoh. Natriumäthylatlösung und kocht mit überschüssigem Äthyljodid (PERKIN, *Soc.* **67**, 995; HERZIG, WENZEL, BATSCHA, *M.* **24**, 890). Aus dem Kaliumsalz der 4-Äthyläther-β-resorcylsäure in absol. Alkohol und Äthyljodid auf dem Wasserbade (GREGOR, *M.* **17**, 226). — Nadeln (aus Alkohol). F: 45° (G.), 53° (P.), 53—54° (H., W., B.). Leicht löslich in Alkohol (P.). Gibt intensive $FeCl_3$-Reaktion. Ist in wäßr. Kalilauge löslich (P.). — Wird beim Kochen mit verd. Kalilauge zu 4-Äthyläther-β-resorcylsäure verseift (P.).

2.4-Diäthoxy-benzoesäure-äthylester, Diäthyläther-β-resorcylsäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Resorcylsäure in Äther durch einen Überschuß von Äthyljodid in Gegenwart von Silberoxyd (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **42**, 1397). Beim Erwärmen von 4-Äthyläther-β-resorcylsäure-äthylester mit 2 Mol. KOH und

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

einem Überschuß von Äthyljodid auf dem Wasserbade (HERZIG, WENZEL, BATSCHA, *M.* **24**, 893). — Öl. — Liefert beim Verseifen Diäthyläther-β-resorcylsäure (H., W., B.).

Dicarbomethoxy-β-resorcylsäure-chlorid, β-Resorcylsäurechlorid-O².O⁴-bis-carbonsäuremethylester $C_{11}H_9O_7Cl = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Aus Dicarbomethoxy-β-resorcylsäure und PCl_5 (E. FISCHER, *B.* **42**, 226). — Derbe flächenreiche Krystalle oder feine Nadeln oder dünne lange Blätter (aus Ligroin). F: 86—87° (korr.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird von Wasser und Alkohol in der Wärme zersetzt.

2.4-Dioxy-benzonitril, β-Resorcylsäure-nitril, 4-Cyan-resorcin $C_7H_5O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen des 2.4-Diacetoxy-benzonitrils (s. u.) mit Natronlauge (MARCUS, *B.* **24**, 3651). — F: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2.4-Diacetoxy-benzonitril, Diacetyl-β-resorcylsäure-nitril $C_{11}H_9O_4N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Resorcylaldoxim (Bd. VIII, S. 243) mit Essigsäureanhydrid (MARCUS, *B.* **24**, 3651). — Prismen (aus Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

2.4-Dioxy-benzamidoxim, β-Resorcylsäure-amidoxim $C_7H_8O_3N_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $(HO)_2C_6H_3 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Bei 6—8-tägigem Stehen von 2.4-Dioxy-benzonitril mit Hydroxylamin (MARCUS, *B.* **24**, 3652). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 166°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

3 oder 5-Brom-2.4-dioxy-benzoesäure, 3 oder 5-Brom-β-resorcylsäure $C_7H_5O_4Br = (HO)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Man vermischt die gut gekühlten äther. Lösungen von β-Resorcylsäure und 1 Mol.-Gew. Brom, läßt den Äther in gelinder Wärme verdunsten und krystallisiert den abgepreßten Rückstand wiederholt aus Wasser um (ZEHENTER, *M.* **2**, 480; **8**, 293). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt bei 184° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther; die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt (Z., *M.* **2**, 480). — Zersetzt sich beim längeren Kochen mit Wasser in CO_2 und 2 oder 4-Brom-resorcin (Bd. VI, S. 821) (Z., *M.* **8**, 293). — $KC_7H_4O_4Br + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei; leicht löslich in Wasser (Z., *M.* **2**, 481). — $Cu(C_7H_4O_4Br)_2 + 4^1/_2H_2O$. Grüne Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei (Z., *M.* **2**, 482). — $AgC_7H_4O_4Br + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Wird bei 100° wasserfrei (Z., *M.* **2**, 482). — $Ba(C_7H_4O_4Br)_2 + 7^1/_2H_2O$. Krystalle. Verliert bei 100° $5^1/_2$ H_2O; zersetzt sich bei 160°; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (Z., *M.* **2**, 481). — $Pb(C_7H_4O_4Br)_2 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag. Wird bei 150° wasserfrei; fast unlöslich in kaltem Wasser (Z., *M.* **2**, 482).

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoesäure, 3.5-Dibrom-β-resorcylsäure $C_7H_4O_4Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. R. MEYER, CONZETTI, *B.* **32**, 2106. — *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.4-dioxy-acetophenon durch CrO_3 in Eisessig (DAHSE, *B.* **41**, 1623). Man vermischt die ätherischen Lösungen von β-Resorcylsäure und 3 Mol.-Gew. Brom, verdunstet den Äther, entzieht dem Rückstande durch Benzol Tribromresorcin und krystallisiert das Ungelöste aus Wasser um (ZEHENTER, *M.* **2**, 475). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei (Z.). Schmilzt bei 214° (unter CO_2-Abspaltung) (Z.; D.). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (Z.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt (Z.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser glatt in CO_2 und 2.4-Dibrom-resorcin (Bd. VI, S. 821) (Z.). Gibt beim Erhitzen mit Brenzcatechinphthalein (Syst. No. 2568) und $ZnCl_2$ auf 170° Eosin (Syst. No. 2835) (R. MEYER, PFOTENHAUER, *B.* **40**, 1447). — Ammoniumsalz. Nadeln (Z.). — $K_2C_7H_2O_4Br_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; verliert bei 100° $2H_2O$; verpufft sehr heftig beim Erhitzen (Z.). — $CuC_7H_2O_4Br_2 + H_2O$. Grüner flockiger Niederschlag. Auch in heißem Wasser fast unlöslich (Z.). — $AgC_7H_3O_4Br_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (Z.). — $Ca(C_7H_3O_4Br_2)_2 + 8^1/_2H_2O$. Krystallinische Krusten. Leicht löslich in kaltem Wasser; verliert im Vakuum über H_2SO_4 $6^1/_2H_2O$ (Z.). — $PbC_7H_2O_4Br_2$. Mikroskopische, baumförmig verzweigte Krystallaggregate. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem (Z.).

5-Nitro-2.4-dioxy-benzoesäure, 5-Nitro-β-resorcylsäure $C_7H_5O_6N = (HO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Resorcylsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) neben Styphninsäure und anderen Produkten (v. HEMMELMAYR, *M.* **25**, 25; **26**, 185). — Gelbe Blättchen oder Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). F: 215° (v. H., *M.* **25**, 25). — Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in 4-Nitro-resorcin (Bd. VI, S. 823) und Kohlendioxyd gespalten; gibt mit rauchender Salpetersäure vorwiegend 3.5-Dinitro-β-resorcylsäure (v. H., *M.* **26**, 188). — Salze: v. H., *M.* **25**, 25. Monoammoniumsalz. Gelbe Nadeln. —

---

[1]) Vielleicht nicht einheitlich, vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] v. HEMMELMAYR, *M.* **33**, 977; **34**, 374; **35**, 4; RICE, *Am. Soc.* **48**, 3125.

$Na_2C_7H_3O_6N$. Orangerotes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Na_3C_7H_2O_6N$. Braunrote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_4O_6N$. Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser. — $Ag_2C_7H_3O_6N$. Orangefarbener amorpher Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4O_6N)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $BaC_7H_3O_6N + 5H_2O$. Rote bezw. orangefarbene Krystalle. Schwer löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser.

4-Methyläthersäure, 5-Nitro-4-methoxy-salicylsäure[1] $C_8H_7O_6N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methyläther-β-resorcylsäure durch Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig (GILBODY, PERKIN, *Soc.* **81**, 1056). Bei Einw. von HNO_3 auf Nitro-oxydihydrotrimethylbrasilon (S. 380) (G., P.). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 220° und schmilzt bei ca. 230° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ blutrot.

Monoacetat $C_9H_7O_7N = (HO)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-β-resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (v. HEMMELMAYR, *M.* **25**, 38). — Krystallinisch. Sehr leicht zersetzlich. Schmilzt bei 150°, wird dann undurchsichtig und schmilzt bei 175° von neuem.

Methylester $C_8H_7O_6N = (HO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-$\beta$-resorcylsäure und Methylalkohol mittels HCl (v. HEMMELMAYR, *M.* **25**, 33). — Farblose Blättchen (aus Methylalkohol). F: 167°; löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser. — $BaC_8H_5O_6N$. Gelbe Nadeln.

3.5-Dinitro-2.4-dioxy-benzoesäure, 3.5-Dinitro-β-resorcylsäure $C_7H_4O_8N_2 = (HO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-$\beta$-resorcylsäure und kalter rauchender Salpetersäure (v. HEMMELMAYR, *M.* **26**, 190). — Hellgelbe Nadeln. Beginnt bei 180° zu sintern und zu sublimieren und ist bei 205° vollkommen geschmolzen. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und 2.4-Dinitro-resorcin (Bd. VI, S. 827). — $(NH_4)_2C_7H_2O_8N_2$. Citronengelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $KC_7H_3O_8N_2$. Gelbe Krystalle; scheidet sich aus heiß gesättigten wäßr. Lösungen in orangefarbenen Krystallen aus. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in überschüssiger Kalilauge mit orangeroter Farbe. — $K_2C_7H_2O_8N_2$. Orangerote Nadeln. Löslich in überschüssiger Kalilauge mit orangeroter Farbe. — $Ag_2C_7H_2O_8N_2$. Gelbe Nadeln. — $BaC_7H_2O_8N_2 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Verliert bei 180° das Krystallwasser.

5-Brom-3.6-dinitro- oder 3-Brom-5.6-dinitro-2.4-dioxy-benzoesäure, 5-Brom-3.6-dinitro- oder 3-Brom-5.6-dinitro-β-resorcylsäure $C_7H_3O_8N_2Br = (HO)_2C_6Br(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-resacetophenon (Bd. VIII, S. 270) und heißer konz. Salpetersäure (DAHSE, *B.* **41**, 1623). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 187°. — $AgC_7H_2O_8N_2Br$. Orangegelb. Leicht zersetzlich.

Methylester $C_8H_5O_8N_2Br = (HO)_2C_6Br(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Bromdinitro-β-resorcylsäure und Methyljodid (DAHSE, *B.* **41**, 1623). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 100°.

4-Äthoxy-2-[$\beta.\beta$-dichlor-vinylmercapto]-benzoesäure, 4-Äthoxy-S-[$\beta.\beta$-dichlor-vinyl]-thiosalicylsäure[1] $C_{11}H_{10}O_3Cl_2S$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Einw. von Trichloräthylen und alkoholischer Kalilauge auf das (nicht näher beschriebene) Xanthogenat $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2H)(S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5)$ (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 210644; *Frdl.* **9**, 553; *C.* **1909** II, 78). — Farblose Krystalle. F: 155°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $S\cdot CH:CCl_2$, $O\cdot C_2H_5$]

S-[5-Methoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{10}O_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methoxy-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren, Umsetzung mit Kaliumxanthogenat und darauf mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 193724; *Frdl.* **9**, 353; *C.* **1908** I, 1011). — Blättchen. F: 224—225° (Zers.). — In der Alkalischmelze entsteht 3-Oxy-6-methoxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $S\cdot CH_2\cdot CO_2H$, $O\cdot CH_3$]

2.4-Bis-methylmercapto-benzoesäure $C_9H_{10}O_2S_2 = (CH_3\cdot S)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung der 2-Methylmercapto-4-acetamino-benzoesäure mit Natronlauge, Diazotierung, Umsetzen mit Kaliumxanthogenat und Erhitzen des entstandenen Xanthogenesters mit methylschwefelsaurem Natrium in Gegenwart von Alkalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 212434; *C.* **1909** II, 767). — F: 194°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser. Leicht löslich in Natriumcarbonat.

---

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

S-[5-Methylmercapto-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{10}O_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Amino-4-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905), behandelt die Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat und setzt den entstandenen Xanthogensäureester mit Chloressigsäure um; die so gebildete (nicht näher beschriebene) S-[5-Acetamino-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ wird verseift, diazotiert, mit Kaliumxanthogenat umgesetzt und der entstandene Xanthogensäureester mit methylschwefelsaurem Natrium in alkal. Lösung gekocht (Höchster Farbw., D. R. P. 193724; *Frdl.* **9**, 352; *C.* **1908 I**, 1011). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: etwa 220°. — Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht 3-Oxy-6-methylmercapto-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2615).

2.4-Dioxy-dithiobenzoesäure $C_7H_6O_2S_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CS_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Resorcin mit xanthogensaurem Kalium und wenig Alkohol auf 100° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **9**, 305; LIPPMANN, *M.* **10**, 617). Man erwärmt 1—2 Tage auf dem Wasserbade 40 g Resorcin mit reichlich 30 g CS_2 und einer Kaliumsulfidlösung, die durch Sättigen von 160 g 6,25%iger Kalilauge mit H_2S und Hinzufügen von weiteren 160 g 6,25%iger Kalilauge bereitet wird (SCHALL, *J. pr.* [2] **54**, 415). Beim Erwärmen von Resorcin mit Kaliumtrithiocarbonat (vgl. Bd. III, S. 222, Z. 29—33 v. o.) im Wasserbad (PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **13**, 626). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Benzol). Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O (L.). Wird bei 70—80° wasserfrei (L.). Schmilzt wasserhaltig bei 131°, zersetzt sich wasserfrei bei 124° bis 125° (L.); schmilzt bei 139° (SCHALL), bei 150—155° unter Zersetzung (P., G.; vgl. SCHALL). Löst sich in siedendem Wasser unter Entwicklung von H_2S (L., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in siedendem Benzol (L.) und in siedendem Toluol (L., F.). — Wird durch Erhitzen mit KOH und wenig Wasser auf 120° in β-Resorcylsäure übergeführt (L.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge entsteht 2.4.2'.4'-Tetraoxy-dibenzyl, mit Zinkstaub und Eisessig Kresorcin (Bd. VI, S. 872) (SCHALL).

3. ***2.5-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.5-Dioxy-benzoesäure, Hydrochinon-carbonsäure-(2), Gentisinsäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. Die vom Namen „Gentisinsäure" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach dem nebenstehenden Schema beziffert. — *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Hydrochinon mit 4 Tln. $KHCO_3$ und 4 Tln. Wasser auf 130° unter Zusatz von etwas Kaliumsulfit; dem Produkte wird durch Äther das unangegriffene Hydrochinon entzogen (SENHOFER, SARLAY, *M.* **2**, 448; vgl. JUCH, *M.* **26**, 839). Durch 12-stdg. Erhitzen von Hydrochinon und $KHCO_3$ in Glycerin auf 180° im CO_2-Strom (BRUNNER, *A.* **351**, 321). Durch Oxydation von Salicylsäure mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81297; *Frdl.* **4**, 127). Durch Schmelzen von 5-Brom-salicylsäure mit Natriumhydroxyd (RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* **8**, 789). Beim Schmelzen von 5-Jod-salicylsäure mit Kaliumhydroxyd (GOLDBERG, *J. pr.* [2] **19**, 371; MILLER, *A.* **220**, 124; vgl. LAUTEMANN, *A.* **120**, 311; LIECHTI, *A. Spl.* **7**, 144; DEMOLE, *B.* **7**, 1437). Aus 5-Amino-salicylsäure (Syst. No. 1911) durch Diazotieren und Kochen der erhaltenen Diazoverbindung mit Wasser (GO., *J. pr.* [2] **19**, 362, 378). Durch Schmelzen von Gentisinaldehyd (Bd. VIII, S. 244) mit Kaliumhydroxyd (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1988). Beim Schmelzen von Gentisin (Syst. No. 2556) mit Kali (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* **175**, 64). Durch mehrstündiges Kochen des Imids der 3.6-Dioxy-phthalsäure mit starker Salzsäure (THIELE, MEISENHEIMER, *B.* **33**, 676).

Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 196—197° (GO.), 199—200° (MI.), 200° (TH., MEI.). Unlöslich in CS_2 (GO.), Chloroform und Benzol (TIE., MÜ., *B.* **14**, 1988), leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwerer in verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (GO.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,08\times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 248). Farbveränderung von Dimethylaminoazobenzol und Methylorange als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 103. Wird durch Bleizucker nicht gefällt (GO.; MI.). Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung (SE., SA.; GO.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Hydrochinon; hierbei treten gegen Ende der Destillation rote Dämpfe auf (HL., HA., *A.* **180**, 347; TIE., MÜ.). Die Lösungen der Gentisinsäure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft (HL., HA.; GO.). Reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (GO.). Erwärmt man Gentisinsäure mit Eisenchlorid, so entstehen CO_2 und Chinon (NEF, *B.* **18**, 3499). Gentisinsäure gibt mit Braunstein in konz. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{14}H_6O_6$ (S. 385) (JUCH, *M.* **26**, 843). Gibt mit Brom in Äther 3(?)-Brom-gentisinsäure (S. 387) und dann Bromanil (Bd. VII, S. 642) (v. HEMMELMAYR, *M.* **30**, 255). Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge auf Gentisinsäure entstehen je nach den Bedingungen Gentisinsäuremethylester, 5-Methyläther-gentisinsäure,

Dimethyläther-gentisinsäure und 5-Methyläther-gentisinsäure-methylester (GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 214). Beim Erwärmen von Gentisinsäure mit 2 Mol.-Gew. KOH und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Methyljodid auf dem Wasserbade entsteht nur 5-Methyläther-gentisinsäure (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *M.* **16**, 921). In analoger Weise wird aus Gentisinsäure, Äthyljodid und KOH 5-Äthyläther-gentisinsäure erhalten (v. K., TA.). Gentisinsäure gibt mit Methylalkohol und HCl Gentisinsäure-methylester (GR., MA.). Gibt in Natronlauge mit Chlorameisensäuremethylester O^5-Carbomethoxy-gentisinsäure (S. 386) (E. FISCHER, *B.* **42**, 215, 222). — Giftigkeit und Schicksal im Organismus: LIKHATSCHEFF, *H.* **21**, 422.

$NaC_7H_5O_4 + 5^1/_2H_2O$. Prismen. Verliert an der Luft allmählich $3H_2O$ und hält bei 100° noch $^1/_2H_2O$ zurück (SE., SA.). — $KC_7H_5O_4 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol (SE., SA.). — $Cu(C_7H_5O_4)_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln (SE., SA.). — $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 7H_2O$. Nadeln oder Prismen (SE., SA.). — $Ba(C_7H_5O_4)_2$ (HL., HA., *A.* **175**, 67). Löslich bei 18° in 2,5 Tln. Wasser (MI.). — $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (SE., SA.). — $OBiC_7H_5O_4$. Gelblichweißes mikrokrystallinisches Pulver; zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen; D^{16}: 3,03; unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln; wird durch verd. Säuren und Alkalien zersetzt (THIBAULT, *Bl.* [3] **31**, 37).

Verbindung $C_{14}H_6O_6 = C_{14}H_4O_4(OH)_2$. *B.* Aus Gentisinsäure und Braunstein in konz. Schwefelsäure (JUCH, *M.* **26**, 842). — Ockergelbes krystallinisches Pulver (aus o-Kresol). Sublimiert von 230° an in schwefelgelben nadelförmigen Prismen. Schmilzt oberhalb 360°. Löslich in heißem Phenol, Anilin, Naphthalin, schwer löslich in Eisessig und Xylol, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser. Die Lösung in Xylol ist bei auffallendem Licht violett, bei durchfallendem gelb. Löst sich leicht in Kalilauge und Ammoniak; diese Lösungen färben sich beim Erwärmen an der Luft dunkelrot. Schwer löslich in Na_2CO_3 unter Bildung eines schwer löslichen Salzes. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die bei Zusatz eines Tropfens rauchender Salpetersäure in Dunkelrot übergeht. — Durch Destillation mit Zinkstaub entsteht Phenanthren. — Natriumsalz. Rotgelb. Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Braungelbe Krystalle oder orangerote Nadeln.

Acetylderivat der Verbindung $C_{14}H_6O_6$ (s. o.), $C_{18}H_{10}O_8 = C_{14}H_4O_6(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_6O_6$ durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JUCH, *M.* **26**, 849). — Weiße Krystallblättchen oder Nadeln. F: 281—282°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

2-Oxy-5-methoxy-benzoesäure, 5-Methyläther-gentisinsäure, 5-Methoxy-salicylsäure [1]) $C_8H_8O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Überleiten von CO_2 über Hydrochinonmonomethylätheratrium bei 220—225° (KÖRNER, BERTONI, *B.* **14**, 848; vgl. TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1997). Bei mehrstündigem Kochen von Gentisinsäure mit 2 Mol.-Gew. KOH und etwas über 2 Mol.-Gew. CH_3I (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *M.* **16**, 920). Man löst Gentisinsäure mit 2 Mol.-Gew. NaOH in Wasser, schüttelt $^1/_2$ Stde. mit 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat

I. HO·C₆H₃<(CO)(O)>C₆H₂(OH)·OH II. HO·C₆H₃<(CO)(O)>C₆H₂(OH)·O·CH₃

und kocht 1 Stde. (GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 215). Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-methoxybenzoesäure mit Piperidin oder Dimethylamin und Wasser in Gegenwart von etwas Kupfer auf 160° bezw. 140° (ULLMANN, KIPPER, *B.* **38**, 2121). Man oxydiert 5-Methoxy-2-acetoxybenzaldehyd (Bd. VIII, S. 245) in wäßr., schwach essigsaurer Lösung mit $KMnO_4$ und erwärmt die so erhaltene Lösung der Methoxy-acetoxy-benzoesäure mit Natronlauge (TI., MÜ.). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Wasser). F: 141° (KÖ., B.), 142° (TI., MÜ.), 143,5° (korr.)

III. CH₃·O·C₆H₃<(CO)(O)>C₆H₂(OH)·OH IV. CH₃·O·C₆H₃<(CO)(O)>C₆H₂(OH)·O·CH₃

(G., MA.). Löslich in 587 Tln. Wasser bei 10° und in 11 Tln. bei 100° (KÖ., B.), leicht löslich in Alkohol und Äther (TI., MÜ.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid hellblau gefärbt (TI., MÜ.). — Gibt bei der Destillation mit Phloroglucin und Essigsäureanhydrid das Trioxyxanthon der Formel I (Syst. No. 2556), Gentisin (Formel II oder III) und Gentisinmethyläther (Formel IV) (v. KOST., TA.). — Silbersalz. Nadeln. Löst sich schwer in Wasser. Beim Trocknen bei 100° scheidet es Silber ab (TI., MÜ.). — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Leicht löslich in Wasser (KÖ., B.). — Bleisalz. Krystallinisch (TI., MÜ.).

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

2.5-Dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläthergentisinsäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in die äther. Lösung der aus Magnesium und Jodhydrochinondimethyläther erhaltenen Magnesiumverbindung, neben 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 497) (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **41**, 4426). Entsteht neben 5-Methyläthergentisinsäure, wenn man Gentisinsäure in der $3^1/_2$ Mol.-Gew. NaOH entsprechenden Menge $10^0/_0$iger Natronlauge mit 4 Mol.-Gew. Dimethylsulfat schüttelt, dann $1^1/_2$ Stdn. kocht, die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch macht und zur Verseifung der Ester erwärmt (GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 216). Bei der Oxydation des 2.5-Dimethoxy-benzaldehyds (Bd. VIII, S. 245) (1 Tl., verteilt in 50 Tln. heißen Wassers und einigen Tropfen Kalilauge) mit $KMnO_4$ (0,7 Tle. $KMnO_4$, 70 Tle. H_2O) (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1993). 2.5-Dimethoxy-benzamid entsteht durch unter Kühlung erfolgende Zugabe von 36 g Aluminiumchlorid zu einem Gemisch von 36 g Hydrochinondimethyläther, 20 g Carbamidsäurechlorid und 36 g Schwefelkohlenstoff; man verseift das Amid durch Erwärmen mit $20^0/_0$iger Kalilauge (K., GROMBACH, *A.* **344**, 73). — Nadeln (aus Wasser). F: 76° (T., Mü.). Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Äther (T., Mü.). Fluoresciert in Alkohol, Eisessig und in Wasser stark violett, in Aceton, Chloroform, Benzol und Äther schwach violett; bei Zusatz von Alkali wird die Fluorescenz der wäßr. Lösung aufgehoben (K., *B.* **40**, 2350). — $AgC_9H_9O_4$. Nadeln (aus Wasser) (T., Mü.).

2-Oxy-5-äthoxy-benzoesäure, 5-Äthyläther-gentisinsäure, 5-Äthoxy-salicylsäure[1]) $C_9H_{10}O_4 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Gentisinsäure mit Äthylbromid und Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *M.* **16**, 921 Anm.). — Nadeln. F: 164°.

5-Methoxy-2-phenoxy-benzoesäure, 4-Methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)(C_6H_5\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure und Phenolnatrium in Gegenwart von etwas Kupfer bei 170—190° (ULLMANN, KIPPER, *B.* **38**, 2122). — Blättchen (aus Alkohol). F: 156°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Methoxy-xanthon (Syst. No. 2514).

5-Methoxy-2-β-naphthoxy-benzoesäure $C_{18}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)(C_{10}H_7\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure und β-Naphtholnatrium in Gegenwart von etwas Kupfer bei 180—200° (ULLMANN, KIPPER, *B.* **38**, 2123). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Sehr wenig löslich in Ligroin, ziemlich in Benzol, Alkohol, Eisessig.

2.5-Diacetoxy-benzoesäure, Diacetylgentisinsäure $C_{11}H_{10}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Gentisinsäure mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. HEMMELMAYR, *M.* **30**, 268). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118—119°.

O^5-Carbomethoxy-gentisinsäure, Gentisinsäure-O^5-carbonsäuremethylester $C_9H_8O_6 = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl.: E. FISCHER, *B.* **42**, 215. — *B.* Man schüttelt Gentisinsäure in gekühlter n-Natronlauge mit Chlorameisensäuremethylester in einer Wasserstoffatmosphäre (E. FISCHER, *B.* **42**, 222). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). Schmilzt bei 171° (korr.) nach vorherigem Sintern. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, leicht in kaltem Äther und Essigester, ziemlich leicht in heißem Wasser, Chloroform und Benzol. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt. — Gibt mit Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Dimethylanilin in einem Gemisch von Äther und Benzol Dicarbomethoxy-gentisinsäure (s. u.).

Dicarbomethoxy-gentisinsäure, Gentisinsäure-$O^2.O^5$-bis-carbonsäuremethylester $C_{11}H_{10}O_8 = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von O^5-Carbomethoxy-gentisinsäure (s. o.) in einem Gemisch von Benzol und Äther mit Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Dimethylanilin unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **42**, 223). — Prismen (aus Essigester + Petroläther). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 144—145° (korr.) unter Schäumen. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Essigester, leicht in heißem Wasser, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in heißem Äther.

2.5-Dioxy-benzoesäure-methylester, Gentisinsäure-methylester $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Gentisinsäure und Methylalkohol durch HCl (GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 214). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 87,8°.

2-Oxy-5-methoxy-benzoesäure-methylester, 5-Methyläther-gentisinsäure-methylester, 5-Methoxy-salicylsäure-methylester[1]) $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben 5-Methyläther-gentisinsäure aus Gentisinsäure, einer 2 Mol.-Gew. NaOH entsprechenden Menge $10-12^0/_0$iger Natronlauge und 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat (GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 215). Aus 5-Methyläther-gentisinsäure, Methylalkohol und HCl (G., M.). — Öl. Kp: 235—240°.

---

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

2.5 - Dioxy - benzoesäure - äthylester, Gentisinsäure - äthylester $C_9H_{10}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Gentisinsäure und absol. Alkohol bei Gegenwart einiger Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GOLDBERG, *J. pr.* [2] **19**, 373). — Krystalle (aus Wasser). Riecht obstartig. F: 75° (G.), 77° (JUCH, *M.* **26**, 841). Mit Wasserdämpfen flüchtig; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger leicht in Benzol, schwer in kaltem Wasser (G.).

2.5-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester, Dimethyläthergentisinsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Dimethyläthergentisinsäure (KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **55**, 556; K., GROMBACH, *A.* **344**, 73). — Flüssig. Kp: 285°; Kp_{14}: 167—168° (unkorr.) (K., G.). D_{25}^{25}: 1,1443 (K.; K., G.). Zeigt starke violette Fluorescenz (K.) in Alkoholen und Eisessig (K., G.). Magnetooptisches Verhalten: K. — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid Diphenyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 1144) (K., G.).

2.5-Dimethoxy-benzoylchlorid, Dimethyläthergentisinsäure-chlorid $C_9H_9O_3Cl$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Aus Dimethyläthergentisinsäure und PCl_5 (MAUTHNER, *B.* **42**, 193). — Kp_{15}: 163—164°.

Dicarbomethoxy-gentisinsäure-chlorid, Gentisinsäurechlorid-O².O⁵-bis-carbonsäuremethylester $C_{11}H_9O_7Cl$ = $(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von O².O⁵-Dicarbomethoxy-gentisinsäure mit PCl_5 auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* **42**, 224). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 119° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird von Wasser und Alkohol erst beim Erwärmen zersetzt.

2.5-Dimethoxy-benzamid, Dimethyläthergentisinsäure-amid $C_9H_{11}O_3N$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 36 g Hydrochinondimethyläther, 20 g Carbamidsäurechlorid, 36 g CS_2 und 36 g $AlCl_3$ (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 70). — Nadeln (aus Wasser). F: 140°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser (1:1700), leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Äther. Fluoresciert in Alkoholen, Eisessig und Wasser.

2.5-Dimethoxy-benzonitril, Dimethyläthergentisinsäure-nitril, Cyan-hydrochinon-dimethyläther $C_9H_9O_2N$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Aus 5 g Dimethyläthergentisinsäure-amid beim Erwärmen mit 8 g PCl_5 (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 71). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, sehr wenig in Ligroin. Fluoresciert schwach in Alkoholen und Eisessig.

3(?) - Brom - 2.5 - dioxy - benzoesäure, 3(?) - Brom - gentisinsäure $C_7H_5O_4Br$ = $(HO)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 10 g Gentisinsäure in 70 ccm Äther mit 5 ccm Brom (v. HEMMELMAYR, *M.* **30**, 258). — Nadeln (aus Wasser oder Eisessig). F: 238°. Sehr wenig löslich in heißem Benzol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und Eisessig, sehr leicht in kaltem Alkohol, Äther und Aceton. Die wäßr. Lösung wird mit $FeCl_3$ blau gefärbt. — Gibt mit methylalkoholischem Natriummethylat und CH_3I im Rohr bei 100° den 5-Methyläther der 3(?)-Brom-gentisinsäure, mit methylalkoholischem Natron und CH_3I im Druckrohr bei 100° neben dem 5-Methyläther den 2.5-Dimethyläther der 3(?)-Brom-gentisinsäure. Gibt mit Wasser im Rohr bei 160° Bromhydrochinon. — $AgC_7H_4O_4Br$. Nadeln. Schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser. — $Ba(C_7H_4O_4Br)_2 + 5H_2O$. Schuppen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

5-Methyläthersäure $C_8H_7O_4Br$ = $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3(?)-Bromgentisinsäure, Natriummethylat und CH_3I im geschlossenen Rohr bei 100° (v. HEMMELMAYR, *M.* **30**, 261). — Nadeln (aus Wasser). F: 194°. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig. Löslich in Kalilauge und Sodalösung mit gelber Farbe. Die alkoh. Lösung wird mit $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt. — $Ba(C_8H_6O_4Br)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Dimethyläthersäure $C_9H_9O_4Br$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3(?)-Brom-gentisinsäure mit einem Überschuß von methylalkoholischem Natron und CH_3I bei 100° im Druckrohr (v. HEMMELMAYR, *M.* **30**, 264). — Nadeln. F: 122°.

Methylester $C_8H_7O_4Br$ = $(HO)_2C_6H_2Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3(?)-Brom-gentisinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (v. HEMMELMAYR, *M.* **30**, 261). — Blätter (aus verd. Methylalkohol). F: 135°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol. Löslich in Kalilauge mit gelber Farbe. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ grünblau gefärbt.

5-Äthoxy-2-methylmercapto-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3S$ = $(C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot S)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Man führt die 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1911) durch Kochen mit Eisessig in die N-Acetylverbindung über, äthyliert diese mit Diäthylsulfat in alkal. Lösung, spaltet

den Acetylrest durch Kochen mit Natronlauge ab, diazotiert die gebildete 6-Amino-3-äthoxybenzoesäure, versetzt die Lösung der Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat und Natriumcarbonat und rührt bei 20—25° bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung; darauf kocht man den entstandenen Xanthogensäureester 2—3 Stdn. mit Natronlauge und methylschwefelsaurem Natrium (Höchster Farbw., D. R. P. 212434; *C.* **1909** II, 767). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 135°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther.

S-[4-Methoxy-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{10}O_5S = (CH_3\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot S)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Man führt die 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1911) durch Kochen mit Eisessig in die N-Acetylverbindung über, methyliert diese mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung, spaltet den Acetylrest durch Kochen mit Natronlauge ab, diazotiert die gebildete 6-Amino-3-methoxy-benzoesäure, behandelt die Diazoverbindung mit Soda und Kaliumxanthogenat und kocht die Lösung nach Beendigung der Stickstoffentwickelung mit Chloressigsäure und NaOH (Höchster Farbw., D. R. P. 204763; *C.* **1909** I, 232). — F: 197—199°. — Gibt Thionaphthenderivate, die einen violetten Farbstoff liefern.

2-Oxy-5 (?)-phenylmercapto-benzoesäure $C_{13}H_{10}O_3S = (C_6H_5\cdot S)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von Benzolsulfinsäure mit Salicylsäure auf 120° (Hinsberg, *B.* **36**, 111; Höchster Farbw., D. R. P. 147634; *C.* **1904** I, 130). — Nadeln (aus verd. Essigsäure oder Methylalkohol). F: 168° (Hi.; Hö. F.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, sehr wenig löslich in heißem Wasser (Hi.). Färbt sich mit $FeCl_3$ blauviolett (Hi.; Hö. F.), mit Ferricyankalium in verd. alkal. Lösung schmutziggrün (Hi.).

2-Oxy-5 (?)-p-tolylmercapto-benzoesäure $C_{14}H_{12}O_3S = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot S)C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Salicylsäure bei 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 147634; *C.* **1904** I, 130). — Gelbliche Nädelchen (aus verd. Essigsäure). F: 162—164°.

Bis-[4-oxy-phenyl]-[4 (?)-oxy-3 (?)-carboxy-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $C_{19}H_{16}O_6S = [(HO\cdot C_6H_4)_2S(OH)]C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ bezw. $(HO\cdot C_6H_4)_2S{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(OH)}{O}{>}CO + H_2O$. *B.* Das Sulfat entsteht aus Bis-[4-oxy-phenyl]-sulfoxyd und Salicylsäure in konz. Schwefelsäure; man zerlegt es mit $Ba(OH)_2$ (Smiles, Bain, *Soc.* **91**, 1121). — Fest. Besitzt nach dem Umlösen aus verd. Alkohol die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_6S + H_2O$; verliert bei 108° ein Mol. Wasser unter Bildung von $C_{19}H_{16}O_6S$; gibt bei 130° ein weiteres Mol. Wasser ab unter Bildung des Anhydrids $C_{19}H_{14}O_5S$. Schmilzt bei 212°; unlöslich in Wasser, löslich in verd. Alkohol. — $2C_{19}H_{14}O_5S + PtCl_4 + 2HCl$. Lachsfarbiges Pulver. F: 182—183°.

4. ***2.6-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.6-Dioxy-benzoesäure, Resorcin-carbonsäure-(2), γ-Resorcylsäure*** $C_7H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben β-Resorcylsäure (S. 377) und α-Resodicarbonsäure (Syst. No. 1163) beim Erhitzen von 1 Tl. Resorcin mit 4 Tln. Ammoniumcarbonat und 5 Tln. Wasser auf 120—130° (Senhofer, Brunner, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II, 504, 514; *J.* **1880**, 835). Neben β-Resorcylsäure und α-Resodicarbonsäure aus Resorcin und $NaHCO_3$ in Glycerin bei 135° im Kohlendioxydstrom (Brunner, *A.* **351**, 320). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure sowie beim Trocknen bei 100° (S., B.). Besitzt keinen konstanten Schmelzpunkt; er schwankt zwischen 148° und 167°; gleich nach dem Schmelzen tritt Entwicklung von CO_2 ein (S., B.). Ist in heißem Wasser leicht löslich; in Wasser leichter löslich als die β-Resorcylsäure (S., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}0\times10^{-2}$ (Ostwald, *Ph. Ch.* **3**, 249). Änderung der Leitfähigkeit der γ-Resorcylsäure bei schrittweiser Neutralisation mit Natronlauge: Thiel, Roemer, *Ph. Ch.* **63**, 749. γ-Resorcylsäure wird aus wäßr. Lösung durch Bleizucker nicht gefällt (S., B.). Die wäßr. Lösung der γ-Resorcylsäure gibt mit sehr verd. Eisenchloridlösung eine violette, mit konz. Eisenchloridlösung eine sehr intensive blaue Färbung (S., B.). — γ-Resorcylsäure zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Resorcin; die Kohlensäureabspaltung beginnt bei langsamem Erhitzen schon bei ca. 135°, nach längerem Erhitzen auf 140° ist die Schmelzung vollständig, die erhaltene Schmelze gibt beim Destillieren 80% Resorcin (S., B.). Reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme, aber nicht ammoniakalische Silberlösung (S., B.). — $KC_7H_5O_4$. Nadeln (S., B.). — $Cu(C_7H_5O_4)_2 + 8H_2O$. Hellgrün, krystallinisch. Verliert bei 100° 7 Mol. Wasser (S., B.). — $AgC_7H_5O_4$. Krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag (S., B.). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (S., B.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H oben, HO und OH an den beiden Nachbarstellungen]

2.6-Dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläther-γ-resorcylsäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-tägigem Kochen von 2.6-Dimethoxy-benzonitril mit Barytwasser (Lobry de Bruyn, *R.* **2**, 222). — Tafeln (aus Alkohol). F: 179°. Etwas löslich in Wasser.

2.6-Dimethoxy-benzonitril, Dimethyläther-γ-resorcylsäure-nitril, 2-Cyan-resorcin-dimethyläther $C_9H_9O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CN$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 20 g Methyläther-6-nitro-salicylsäure-nitril (S. 120) mit ½ l Methylalkohol und 20 g KOH

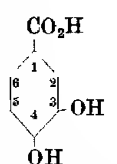
(LOBRY DE BRUYN, *R.* **2**, 219). — Nadeln oder Täfelchen. F: 118°. Kp: 310°. Sehr leicht löslich in kaltem $CHCl_3$ und Benzol, leicht in heißem Alkohol, weniger in Aceton und Essigester, wenig in Wasser, CS_2, Äther und Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure Nitro-2.6-dimethoxy-benzonitril (s. u.). Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 170° in CO_2, CH_3Cl, NH_4Cl und Resorcin. Beim Kochen mit konz. Barytwasser entsteht 2.6-Dimethoxy-benzoesäure. Beim Schmelzen mit Kali wird 2.6-Dioxy-benzoesäure gebildet.

2-Methoxy-6-äthoxy-benzonitril, 2-Cyan-resorcin-methyläther-äthyläther $C_{10}H_{11}O_2N = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Methyläther-6-nitro-salicylsäure-nitril mit Alkohol und Kali oder von Äthyläther-6-nitro-salicylsäure-nitril (S. 120) mit Methylalkohol und Kali (LOBRY DE BRUYN, *R.* **2**, 224). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (L. DE B., *R.* **3**, 384). F: 66°; Kp_{90}: 220—225°; Kp_{170}: 250—255°; wenig löslich in Ligroin, leicht in Benzol, $CHCl_3$, Aceton, in der Wärme in Äther, Alkohol und CS_2 (L. DE B., *R.* **2**, 225).

2.6-Diäthoxy-benzonitril, Diäthyläther-γ-resorcylsäure-nitril, 2-Cyan-resorcin-diäthyläther $C_{11}H_{13}O_2N = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Äthyläther-6-nitro-salicylsäure-nitril mit Alkohol und Kali (LOBRY DE BRUYN, *R.* **2**, 226). — Nadeln (aus Alkohol). Tetragonal (L. DE B., *R.* **3**, 383). F: 122°; sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, weniger in Alkohol, sehr wenig in Ligroin (L. DE B., *R.* **2**, 226).

3 oder 4-Nitro-2.6-dimethoxy-benzonitril $C_9H_8O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-benzonitril mittels heißer konz. Salpetersäure (LOBRY DE BRUYN, *R.* **2**, 224). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°.

5. ***3.4-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 3.4-Dioxy-benzoesäure, Brenzcatechin-carbonsäure-(4), Protocatechusäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. Die vom Namen „Protocatechusäure" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.



Vorkommen. In den Früchten von Illicium religiosum Sieb. (EIJKMAN, *R.* **4**, 47) und Illicium verum Hook (OSWALD, *Ar.* **229**, 101). In der Hundspetersilie (Aethusa Cynapium L.) (POWER, TUTIN, *Am. Soc.* **27**, 1470).

Bildung. Bei 16-stdg. Erhitzen von Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonat und Wasser im geschlossenen Rohr auf 130—140°, neben wenig 2.3-Dioxy-benzoesäure (MILLER, *A.* **220**, 116, vgl. PRAXMARER, *M.* **27**, 1209). Aus Protocatechualdehyd (Bd. VIII, S. 246) durch Schmelzen mit Kali bei möglichst niedriger Temp. (FITTIG, REMSEN, *A.* **159**, 151). Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) beim Schmelzen mit Kali (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 617). Aus 3-oxy-benzoesaurem Ammonium (S. 134) durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd (DAKIN, HERTER, *C.* **1907** II, 2046). Durch Einw. von Kaliumpersulfat auf 4-Oxy-benzoesäure (S. 149) in alkal. Lösung und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81298; *Frdl.* **4**, 121). Aus 4-oxy-benzoesaurem Ammonium durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd (DAKIN, HERTER, *C.* **1907** II, 2046). Durch Erhitzen von 4-Brom-3-oxy-benzoesäure (S. 144) mit Natronlauge bei 180—220° (MERCK, D. R. P. 71260; *Frdl.* **3**, 849). Aus 3-Brom-4-oxy-benzoesäure beim Eindampfen mit konz. Kalilauge (COMANDUCCI, MARCELLO, *G.* **33** I, 70). Aus 3-Brom-anissäure (S. 177) oder aus 3-Jod-4-oxy-benzoesäure (S. 180) durch Schmelzen mit Kali (BARTH, *A.* **159**, 232). Aus Vanillinsäure (S. 392) beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° (TIE., *B.* **8**, 512). Aus 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure (S. 394) beim Erhitzen mit 39%iger Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 120—130° (WASSERMANN, *A.* **179**, 380). Beim Verseifen der Diacetylprotocatechusäure (S. 396) durch Kochen mit Alkalilösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1476). Aus Chinasäure (S. 535) beim Schmelzen mit Natron (HESSE, *A.* **200**, 239) oder mit Kali (GRAEBE, *A.* **138**, 203), durch Schmelzen mit Kali in Gegenwart von Bleioxyd oder besser von Bleidioxyd bei 140—150° (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 802). Beim Behandeln von Chinasäure in wäßr. Lösung mit Brom und Eindampfen der erhaltenen Lösung (HESSE, *A.* **112**, 52; **122**, 221; **200**, 235; FITTIG, MACALPINE, *A.* **168**, 112), neben viel Benzoesäure beim Erhitzen von Chinasäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 130° (FIT., HILLEBRAND, *A.* **193**, 197). Aus Chinasäure durch eine aus faulender Fleischflüssigkeit isolierte Micrococcus chinicus genannte Mikrobe (EMMERLING, ABDERHALDEN, *C.* **1903** I, 1190). Aus Piperonylsäure (Syst. No. 2850) beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170° oder durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 210° (FIT., REMSEN, *A.* **159**, 141). Durch Einw. von kaltem Wasser auf Dichlor-piperonylsäure-chlorid $Cl_2C{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 \cdot COCl$ (Syst. No. 2850) (DELANGE, *C. r.* **144**, 1279). Beim Kochen

von 3.4-Carbonyldioxy-benzoesäure $OC{<}^{O}_{O}{>}C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2895) mit Wasser oder Salzlösung (BARGER, *Soc.* **93**, 569). Aus 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1552) beim Schmelzen mit Kali (BARTH, *A.* **154**, 364). Entsteht in der gleichen Weise aus 3-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1588), aus 4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1588) (BARTH, *A.* **159**, 232) und aus Anissäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1588) (MALIN, *A.* **152**, 110). — Aus 4-Oxy-3-methoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 272) durch Schmelzen mit Kali (TIEMANN, *B.* **24**, 2858). Aus Hemipinsäure (S. 543) durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170°, neben Isovanillinsäure (WEGSCHEIDER, *M.* **4**, 270). Aus Hemipinsäure beim Schmelzen mit Kali (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 286; *J.* **1876**, 808). Aus Metahemipinsäure (S. 552) beim Schmelzen mit Kali (GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 779). Bei der Kalischmelze von Eugenol (Bd. VI, S. 961) (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* **139**, 96; EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2455), Eugenolglykolsäure (Bd. VI, S. 966) (LEDERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* **4**, 151), Coniferylalkohol (Bd. VI, S. 1131) (TIEMANN, *B.* **8**, 1134), Kaffeesäure (S. 436) (HLASIWETZ, *A.* **142**, 226), Ferulasäure (S. 436) (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **138**, 65), Piperinsäure (Syst. No. 2852) (STRECKER, *A.* **118**, 281). Aus Maclurin (Bd. VIII, S. 538) beim Einkochen mit konz. Kalilauge (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* **127**, 357) oder beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure auf 120° (BENEDIKT, *A.* **185**, 118). Beim Schmelzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (Syst. No. 1573) oder Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) mit Natronkali (OFFERMANN, *A.* **280**, 17, 24). — Bei der Kalischmelze von Gambir-Catechin (Syst. No. 2452) (A. G. PERKIN, YOSHITAKE, *Soc.* **81**, 1167), Acacia-Catechin (Syst. No. 2452) (A. G. PERK., YOSH., *Soc.* **81**, 1170), Luteolin (Syst. No. 2568) (ROCHLEDER, *J.* **1866**, 655; PERKIN, *Soc.* **77**, 1322; HERZIG, *B.* **29**, 1013; *M.* **17**, 422). Aus Quercetin (Syst. No. 2569) beim Schmelzen mit Kali (HLAS., PFAUNDLER, *J.* **1864**, 561; vgl. HLAS., *A.* **112**, 97), beim Kochen mit alkoh. Kali oder beim Stehen mit wäßr. Kalilauge (HERZIG, *M.* **6**, 872). Bei der Kalischmelze von Rhamnetin (Syst. No. 2569) (SMORAWSKI, *B.* **12**, 1595) und von Rhamnazin (Syst. No. 2569) (A. G. PERKIN, MARTIN, *Soc.* **71**, 820).

Protocatechusäure entsteht ferner bei der Kalischmelze vieler vegetabilischer Produkte von noch nicht völlig bekannter Zusammensetzung bezw. Konstitution; so entsteht sie bei der Kalischmelze des Drachenblutes (Syst. No. 4741) (HLAS., BARTH, *A.* **134**, 268, 283), des Harzes von Xanthorrhoea hastilis Sm. (Syst. No. 4743) (HLAS., BARTH, *A.* **139**, 78), des Guajacharzes (Syst. No. 4745) (BARTH, HLAS., *A.* **130**, 346), des Perubalsams (Syst. No. 4745) (KACHLER, *B.* **2**, 517), der Guajaconsäure (Syst. No. 4745) (DOEBNER, LÜCKER, *Ar.* **234**, 604), der offizinellen Myrrhe (Syst. No. 4745) (HLAS., BA., *A.* **139**, 82), des Opopanax (Syst. No. 4745), der Asa foetida (Syst. No. 4745) (HLAS., BA., *A.* **139**, 81, 83), des Resinotannols aus Sumatrabenzoe (Syst. No. 4745) (LÜDY, *Ar.* **231**, 78; *B.* **26** Ref., 680), des Benzoeharzes (Syst. No. 4745) (HLAS., BARTH, *A.* **134**, 268, 270), des Pektinkörpers $C_{32}H_{44}O_{32}$ aus Rinde und Zweigen der Roßkastanie (Syst. No. 4774) (ROCHLEDER, *Z.* **1868**, 381), des Filixrots (Syst. No. 4776) (MALIN, *A.* **143**, 278), des Myrticolorins (Syst. No. 4776) (SMITH, *Soc.* **73**, 699), des Chinarots (Syst. No. 4776) (REMBOLD, *A.* **143**, 272), der Eichengerbsäure (Syst. No. 4865) aus Eichenrinde (ETTI, *M.* **1**, 277)[1]) und aus Eichenholz (BÖT., *A.* **238**, 370)[1]), des Eichenphlobaphens (Syst. No. 4865) (GRABOWSKI, *A.* **145**, 4; BÖTTINGER, *A.* **202**, 275; HOPPE-SEYLER, *H.* **13**, 89)[1]), des Tormentillrots (Syst. No. 4865) (REMBOLD, *A.* **145**, 8), der Ratanhiagerbsäure (Syst. No. 4865) (RAABE, *J.* **1880**. 1060), des Ratanhiarots (Syst. No. 4865) (GRABOWSKI, *A.* **143**, 275; RAABE), des Scoparins (Syst. No. 4865) (HLASIWETZ, *A.* **138**, 190; GOLDSCHMIEDT, v. HEMMELMAYR, *M.* **15**, 344). Beim Schmelzen von ostindischem Kino (Syst. No. 4865) mit Natron (STENHOUSE, *Soc.* **28**, 8; *A.* **177**, 187). Aus Quebrachogerbsäure (Syst. No. 4865) beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit Schwefelsäure (ARATA, *J.* **1879**, 906). Bei der Kalischmelze des Gerbstoffes $C_{13}H_{12}O_6$ der Roßkastanie (Syst. No. 4865) (ROCHLEDER, *J.* **1866**, 693), des Farbstoffs der roten Trauben (Syst. No. 4865) (SOSTEGNI, *G.* **32** II, 17), des Colatannins (Syst. No. 4865) (KNOX, PRESCOTT, *Am. Soc.* **20**, 68), der Verbindung $C_{16}H_{12}O_7$ (aus Tamarix gallica und Tamarix africana) (Syst. No. 4865) (A. G. PERKIN, WOOD, *Soc.* **73**, 380), des Fucugetins (Syst. No. 4865a) (A. G. PER., PHIPPS, *Soc.* **85**, 60), der Cascararinde (JOWETT, *C.* **1905** I, 389). Protocatechusäure entsteht auch bei der Kalischmelze der Alkaloide Morphin (Syst. No. 4784) (BARTH, WEIDEL, *M.* **4**, 701), Cusparin und Pyrocusparin (Syst. No. 4790) (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **243**, 483) und Galipidin (Syst. No. 4790) (BECKURTS, FRE.).

Physikalische Eigenschaften. Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O in Nadeln oder Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei (HESSE, *A.* **112**, 55; HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 348). Krystallographisches: LEHMANN, *Z. Kr.* **10**, 331; *Ann. der Physik* [N. F.] **25**, 175; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 454. Schmilzt wasserfrei bei 194° (BARTH, SCHMIDT, *B.* **12**, 1265), 194—195° (IMBERT, *Bl.* [3] **23**, 832), 197—198° (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 617), 199° (HLAS., BARTH, *A.* **130**,

---

[1]) Vgl. indessen hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von FREUDENBERG, VOLLBRECHT, *A.* **429**, 289.

348). D_4 (fest): 1,5415 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612). 1 g Säure löst sich bei 14° in 53—55 ccm Wasser, bei 60° in 10—10,5 ccm, bei 75—80° in 3,5—3,7 ccm (TIE., NAGAI, *B.* **10**, 211). Wärmetönung beim Lösen der krystallwasserfreien und der krystallwasserhaltigen Protocatechusäure in Wasser: WERNER, Ж. **18**, 25; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 176. Protocatechusäure ist sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 348), fast unlöslich in kochendem Benzol (TIE., NA.). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 320. Elektrolytische Dissoziationskonstante k, ermittelt durch Messen der elektr. Leitfähigkeit bei 25°: $3,3 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 250). Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **83**, 104. Verhält sich bei der Titration in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische, in Gegenwart von Poirrierblau wie eine zweibasische Säure (IMB., ASTRUC, *C. r.* **130**, 37; IMB., *Bl.* [3] **23**, 833). Verlauf der Leitfähigkeit der Protocatechusäure bei schrittweiser Neutralisation mit Natronlauge: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 748. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natriumhydroxyd in wäßr. Lösung: BERTHELOT, WERNER, MASSOL, *Bl.* [3] **23**, 331. Protocatechusäure nimmt beim Überleiten von trocknem Ammoniak 2 Mol. NH_3 auf (HESSE, *A.* **112**, 58). Gibt mit Bleizucker einen Niederschlag (HESSE, *A.* **112**, 53), der in Essigsäure löslich ist (STRECKER, *A.* **118**, 282). Protocatechusäure gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung; die grüne Farbe geht bei allmählichem Zusatz sehr verd. Soda- oder Ammoniaklösung zuerst in Blau, dann durch Violett in Rot über, bei Zusatz konzentrierter Lösungen dieser Agenzien tritt sofort Rotfärbung ein (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 618; vgl. HLAS., PFAUNDLER, *A.* **127**, 358; HLAS., BARTH, *A.* **130**, 348).

Chemisches Verhalten. Protocatechusäure zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Brenzcatechin (STRECKER, *A.* **118**, 285; HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* **127**, 360; GRAEBE, *A.* **139**, 145). Bei der Einw. von nitrosen Gasen [aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,3)] auf Protocatechusäure in kalt gehaltener äther. Lösung entstehen Oxalsäure, Dioxyweinsäure (Bd. III, S. 830), und in geringerer Menge Pikrinsäure, 2.4-Dinitro-phenol und 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (GRUBER, *B.* **12**, 514). Beim 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Protocatechusäure mit 25 Tln. konz. Schwefelsäure auf 140—145° entsteht eine sehr kleine Menge eines Körpers, der sich ähnlich wie Rufiopin (Bd. VIII, S. 549) verhält (NOELTING, BOURCART, *Bl.* [2] **37**, 395). Protocatechusäure wird durch Behandlung mit Sulfurylchlorid nicht verändert (PERATONER, *G.* **28** I, 233). Beim Kochen von Protocatechusäure in wäßr. Lösung mit Arsensäure oder beim Behandeln von Protocatechusäure in äther. Lösung mit $POCl_3$ entstehen Anhydrisierungsprodukte der Protocatechusäure (SCHIFF, *G.* **13**, 91; *B.* **15**, 2589; *Bl.* [3] **31**, 1220; *G.* **35** I, 389). Bei mehrstündigem Erhitzen von Protocatechusäure mit trockner Arsensäure auf 160° entsteht Catellagsäure, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 2842) (SCHIFF, *G.* **13**, 92; *B.* **15**, 2590). Diese entsteht auch bei der Oxydation von Protocatechusäure in Sodalösung durch Luftsauerstoff (SCHIFF, *G.* **13**, 92), bei der Oxydation in Schwefelsäure mit Kaliumpersulfat (A. G. PERKIN, NIERENSTEIN, *Soc.* **87**, 1417) sowie bei der elektrolytischen Oxydation in 60%iger Schwefelsäure (A. G. PERKIN, F. M. PERKIN, *Soc.* **93**, 1196). Protocatechusäure reduziert ammoniakalische Silberlösung, aber nicht alkal. Kupferoxydlösung (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **130**, 348; vgl. STRECKER, *A.* **118**, 283; HESSE, *A.* **122**, 222). Zur Einw. von Chlor auf Protocatechusäure vgl. MENKE, BENTLEY, *Am. Soc.* **20**, 317. Protocatechusäure liefert mit Brom beim Zusammenreiben 5-Brom-protocatechusäure (BARTH, *A.* **142**, 246; *J.* **1867**, 275). In besserer Ausbeute entsteht diese Verbindung bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf Protocatechusäure in Eisessig bei 12—16° (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 181). Beim Erwärmen von Protocatechusäure mit 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessig werden Tribromprotocatechusäure und Tetrabrombrenzcatechin erhalten (ZI., FRA., *A.* **293**, 182 Anm.). Beim Erhitzen von Protocatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100° im geschlossenen Rohr entsteht Tetrabrombrenzcatechin (STENHOUSE, *Soc.* **28**, 7; *A.* **177**, 187). Protocatechusäure spaltet beim Erhitzen mit Wasser erst oberhalb 200° CO_2 ab; beim Erhitzen mit Anilin erfolgt diese Zersetzung schon bei 130° (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 73, 78). Zerfällt beim Schmelzen mit Natron in CO_2 und Brenzcatechin (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1258). Protocatechusäure liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Kali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid unter Zusatz von etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150—170° Protocatechusäuremethylester, Isovanillinsäuremethylester und Veratrumsäuremethylester (MATSMOTO, *B.* **11**, 126; vgl. KOELLE, *A.* **159**, 241; TIEMANN, *B.* **8**, 513). Läßt sich durch Erhitzen mit Äthyljodid und alkoh. Kali in 3.4-Diäthoxy-benzoesäure-äthylester (S. 397) überführen (HERZIG, *M.* **5**, 81; vgl. KOELLE, *A.* **159**, 245). Gibt mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl Protocatechusäuremethylester, mit Äthylalkohol in Gegenwart von HCl Protocatechusäureäthylester (MATS.). Geschwindigkeit der Veresterung durch Äthylalkohol in Gegenwart von HCl: KAILAN, *M.* **28**, 689. Verhalten gegen Formaldehyd in Gegenwart von HCl: NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* **41**, 81. Protocatechusäure liefert beim Schütteln mit Chlorameisensäuremethylester in gut gekühlter n-Natronlauge Dicarbomethoxy-protocatechusäure (S. 396) (E. FISCHER, *B.* **41**, 2881).

Biochemisches Verhalten. Nicht diuretisch (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 381). Wird im tierischen Körper zu Brenzcatechin abgebaut (PREUSSE, *H.* **2**, 332).

Verbindung von Protocatechusäure mit 4-Oxy-benzoesäure $C_7H_6O_4 + C_7H_6O_3$. *V.* Neben 4-Oxy-benzoesäure in den unreifen Schoten von Bignonia Catalpa (PIUTTI, COMANDUCCI, *Bl.* [3] **27**, 619; *G.* **32** II, 14). In Blättern und Blüten von Grindelia robusta (POWER, TUTIN, *C.* **1906** II, 1623). — *B.* Beim Schmelzen von Benzoeharz mit Ätzkali entstehen Protocatechusäure und 4-Oxy-benzoesäure; fällt man das Säuregemenge durch Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit H_2S, so krystallisiert die Verbindung beider Säuren (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **134**, 277). — Prismen mit 2 Mol.-Gew. H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei (H., B.). Schmilzt zwischen 188° und 190° (PI., C.), bei 194° (Po., T.). — Läßt sich weder durch Krystallisation noch durch fraktioniertes Fällen mit Bleizucker in die Komponenten zerlegen (H., B.). Nur Bromwasser bewirkt eine Scheidung, insofern 4-Oxy-benzoesäure zersetzt wird und ein Niederschlag von Tribromphenol ausfällt (H., B.). Zeigt die Farbenreaktionen der Protocatechusäure (Po., T.). — $PbC_{14}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (H., B.).

Salze der Protocatechusäure. $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Krystalle; wird bei 140° wasserfrei (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* **127**, 360). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 5H_2O$. *B.* Durch Sättigen der Säure mit Bariumcarbonat (HLAS., PFAU.). Krystalle. — $Ba_3(C_7H_3O_4)_2$ (bei 130°). *B.* Aus einer konz. Lösung von $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 5H_2O$ (s. o.) + gesättigtem Barytwasser (BARTH, *A.* **142**, 246). — $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Verdunsten der Lösung von $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2PbO$ in verd. Essigsäure (STRECKER, *A.* **118**, 284; HLAS., BARTH, *A.* **130**, 350). Krystalle. — $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2PbO$. *B.* Aus Protocatechusäure in wäßr. Lösung durch Bleizucker (HESSE, *A.* **112**, 56; STRECKER, *A.* **118**, 284; HLAS., BARTH). Amorph. — „Wismutprotocatechusäure" $BiC_7H_5O_5 = HO\cdot Bi{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Wismuthydroxyd auf wäßr. Protocatechusäurelösung in der Kälte (THIBAULT, *Bl.* [3] **31**, 176). Citronengelbes Krystallpulver. Zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen. D^{16}: 2,82. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Mineralsäuren, siedendem Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien. — $(NH_4)BiC_7H_4O_5$. Nadeln (TH.). — $NaBiC_7H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag (TH.). — $KBiC_7H_4O_5$ (TH.).

Über Anhydrisierungsprodukte der Protocatechusäure vgl. SCHIFF, *B.* **15**, 2589; *G.* **13**, 91; *Bl.* [3] **31**, 1220; *G.* **35** I, 389.

Funktionelle Derivate der Protocatechusäure.

4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure, 3-Methyläther-protocatechusäure, Vanillinsäure $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Vanillinsäure" abgeleiteten Namen. *B.* Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) durch Einw. des Sonnenlichtes in Gegenwart von Nitrobenzol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **38**, 3821; *G.* **36** II, 201). Bei der Oxydation von Vanillin an feuchter Luft (TIEMANN, *B.* **8**, 1123). Acetylvanillinsäure (S. 395) entsteht bei der Oxydation von Kreosolacetat (Bd. VI, S. 880) (TIE., MENDELSOHN, *B.* **9**, 418; **10**, 59), Eugenolacetat (Bd. VI, S. 965) (TIE., *B.* **9**, 53. 419), Acetylhomovanillinsäure (S. 409) (TIE., NAGAI, *B.* **10**, 202) und Acetylferulasäure (S. 437) (TIE., *B.* **9**, 420) mit $KMnO_4$; man verseift durch Kochen mit Kalilauge (TIE., NA., *B.* **8**, 1142). Vanillinsäure entsteht aus Veratrumsäure (S. 393) beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140—150° neben Isovanillinsäure (S. 393) (TIE., *B.* **8**, 514). Vanillinsäurenitril (S. 398) entsteht bei der Einw. von Kupfercyanür auf diazotierten 4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther (Syst. No. 1869) (RUPE, *B.* **30**, 2449; MAMELI, *G.* **37** II, 378); man verseift mit alkoh.-wäßr. Kali (MA.). Vanillinsäure entsteht beim längeren Kochen von Rhamnazin (Syst. No. 2569) mit alkoh. Kali (PERKIN, MARTIN, *Soc.* **71**, 820). Aus Coniferin (Syst. No. 4776) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (TIE., *B.* **8**, 512, 515). Aus Glykovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_8$ (Syst. No. 4776) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (REIMER, TIE., *B.* **8**, 516). Neben anderen Produkten beim Schmelzen von 10 g Scoparin (Syst. No. 4865) mit 50 g Kali und 20 g Wasser (GOLDSCHMIEDT, v. HEMMELMAYR, *M.* **15**, 344). — Nadeln (aus Wasser). Geruchlos (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* **10**, 60 Anm.). F: 207° (TIE., *B.* **9**, 414). Sublimiert unzersetzt (TIE., *B.* **8**, 512). 1 g Säure löst sich in 850—860 ccm Wasser bei 14°, in 62—63 ccm bei 75—80° und in 39—40 ccm bei 95—100° (TIE., NAGAI, *B.* **10**, 211). Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther (TIE., *B.* **8**, 512). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 320. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,0\times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 266). Farbveränderung von Dimethylaminoazobenzol als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 104. Verbraucht beim Titrieren in Gegenwart von Poirrierblau 2 Mol.-Gew. Alkali (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* **130**, 37). Änderung der Leitfähigkeit bei schrittweiser Neutralisation mit Natronlauge: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 748. Wärmetönung bei der Neutralisation durch NaOH: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 187. Die Salze der Vanillinsäure sind in Wasser

meist leicht löslich (TIE., *B.* **8**, 513). Vanillinsäure gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (TIE., *B.* **8**, 512). — Vanillinsäure gibt in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom in Gegenwart von Natriumacetat 5-Brom-vanillinsäure (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 792). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf etwa 150° in Methylchlorid und Protocatechusäure zerlegt (TIE., *B.* **8**, 512, 1123); diese Säure entsteht auch beim Schmelzen von Vanillinsäure mit Kali (TIE., *B.* **8**, 512). Vanillinsaures Calcium liefert bei der Destillation mit $Ca(OH)_2$ Guajacol (TIEMANN, *B.* **8**, 1123). Vanillinsäure liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. KOH im geschlossenen Rohr auf 140° Veratrumsäuremethylester (S. 396) (TIE., *B.* **8**, 1123). Liefert mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl Vanillinsäure-methylester (S. 396) (MATSMOTO, *B.* **11**, 128). Verhalten gegen Formaldehyd in Gegenwart von HCl: NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* **41**, 81. Beim Behandeln von Vanillinsäure mit Chloroform und Natronlauge entstehen Vanillin und 4-Oxy-5-methoxy-3-formyl-benzoesäure (Syst. No. 1432) (TIE., MENDELSOHN, *B.* **9**, 1280). Vanillinsaures Calcium gibt bei der Destillation mit Calciumformiat Guajacol und geringe Mengen Vanillin (TIE., *B.* **8**, 1124). Vanillinsäure spaltet beim Erhitzen mit Anilin auf 240° CO_2 ab (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 76). — Silbersalz. Krystallinische Flocken. Schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser (TIE., *B.* **8**, 513). — Bleisalz. Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (TIE., *B.* **8**, 513).

3-Oxy-4-methoxy-benzoesäure, 4-Methyläther-protocatechusäure, Isovanillinsäure $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Isovanillinsäure" abgeleiteten Namen. *B.* Acetylisovanillinsäure (S. 395) entsteht bei der Oxydation von Chavibetolacetat (Bd. VI, S. 966) mit $KMnO_4$; man verseift durch kurzes Kochen mit verd. Kalilauge (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] **39**, 352). Isovanillinsäuremethylester entsteht durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Protocatechusäure (S. 389) mit 2 Mol.-Gew. Kali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid unter Zusatz von etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150—170°, neben dem Protocatechusäuremethylester (S. 396) und dem Veratrumsäuremethylester (S. 396); man verseift durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge (MATSMOTO, *B.* **11**, 126). Isovanillinsäure entsteht aus Veratrumsäure beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (1 Tl. Salzsäure [D: 1,2] + 2 Tle. Wasser) im geschlossenen Rohr auf 160—170° neben Vanillinsäure (S. 392) (MATS., *B.* **11**, 126; vgl. TIEMANN, *B.* **8**, 514). Aus Hemipinsäure (S. 543) beim Erhitzen mit Salzsäure (MATTHIESSEN, FOSTER, *Soc.* **21**, 360; *J.* **1867**, 520; *A. Spl.* **2**, 378; BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 302; *J.* **1876**, 810; WEGSCHEIDER, *M.* **4**, 270). Beim Erhitzen von Hemipinsäure-methylester-(2) (S. 545) mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr, neben anderen Produkten (WE., *M.* **3**, 373, 375). Aus Hemipinsäure-methylester-(2) durch Destillieren mit Kalk (WE., *M.* **3**, 372). Aus 4-Methyläther-norhemipinsäure (S. 543) bei der Destillation (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 300; *J.* **1876**, 810). Isovanillinsäurenitril (S. 398) entsteht aus dem 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther (Bd. VI, S. 788) durch Reduktion zum entsprechenden Amin, Diazotierung desselben und Umsetzung der Diazoverbindung mit Kaliumkupfercyanür; man verseift das Nitril mit wäßr.-alkoh. Kalilauge (MAMELI, *G.* **37** II, 376). — Prismen (aus Wasser). F: 250° (MATS.). Sublimiert fast unzersetzt (WE., *M.* **4**, 271). Löslich bei 14° in 1650—1700 Tln. Wasser und bei 100° in 155—160 Tln.; leicht löslich in Alkohol und Äther (MATS.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}2 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 267). Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ Gelbfärbung (WE., *M.* **16**, 125). — Gibt bei gelindem Erwärmen mit verd. Salpetersäure 2.6-Dinitro-isovanillinsäure (MATTHIESSEN, FOSTER; WE., KLEMENC, *M.* **31**, 720). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetylisovanillinsäure (MATS.).

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H in 1, OH in 3, $O \cdot CH_3$ in 4; Ringpositionen 1–6]

3.4-Dimethoxy-benzoesäure, Dimethylätherprotocatechusäure, Veratrumsäure $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Veratrumsäure" abgeleiteten Namen. *V.* In kleiner Menge im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla) (MERCK, *A.* **29**, 188; OPITZ, *Ar.* **229**, 265, 285). — *B.* Veratrumsäureamid (S. 398) entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Brenzcatechindimethyläther (Bd. VI, S. 771), Schwefelkohlenstoff und Carbamidsäurechlorid (Bd. III, S. 31); man verseift durch Kochen mit konz. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **244**, 71). Veratrumsäurenitril (S. 398) entsteht aus 4-Amino-brenzcatechin-dimethyläther (Syst. No. 1869) durch Austausch von NH_2 gegen CN; man verseift mit alkoh. Kali (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 650). Veratrumsäuremethylester (S. 396) entsteht beim Erhitzen von Protocatechusäure mit 1 Tl. Kaliumhydroxyd, 4 Tln. Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 140°; man verseift durch Erhitzen mit verd. Natronlauge (KOELLE, *A.* **159**, 241; vgl. MATSMOTO, *B* **11**, 126). Derselbe Methylester entsteht aus 1 Mol.-Gew. Vanillinsäure, 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. KOH durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° (TIEMANN, *B.* **8**, 1123) und aus Isovanillinsäure in der gleichen Weise (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 304; *J.* **1876**, 810).

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H in 1, $O \cdot CH_3$ in 3 und 4; Ringpositionen 1–6]

Veratrumsäure entsteht bei der Oxydation von 3.4-Dimethoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 879) mit $KMnO_4$ (TIE., MENDELSOHN, *B.* **8**, 1138). Aus Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 288; *J.* **1876**, 808) oder mit Kaliumhypobromitlösung (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4022). Aus Isoeugenolmethyläther (Bd. VI, S. 956) bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 1165) oder mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung in der Wärme (CIAM., SI.; vgl. KOLOKOLOW, Ж. **29**, 23; *C.* **1897** I, 915). Aus Eugenolmethyläther (Bd. VI, S. 963) bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (GRAEBE, BORGMANN, *A.* **158**, 282) oder mit $KMnO_4$ (TIE., MATS., *B.* **9**, 937; PETERSEN, *B.* **21**, 1062). Beim Erhitzen von 3.4-Dimethoxy-benzoylameisensäure (Syst. No. 1432) über ihren Schmelzpunkt (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 945). Aus 2-Amino-veratrumsäure (Syst. No. 1912) beim Eintragen in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von konz. Schwefelsäure, Alkohol und Äthylnitrit (KÜHN, *B.* **28**, 811). Aus Quercetintrimethyläther (Syst. No. 2569) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (WUNDERLICH, *Ar.* **246**, 247); analog aus Quercetintetramethyläther (HERZIG, *M.* **5**, 83) und aus Quercetinpentamethyläther (HERZIG, HOFMANN, *B.* **42**, 158). Bei der Oxydation von Papaverin (Syst. No. 3176) durch $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* **6**, 374, 378). Aus Papaveraldin (Syst. No. 3241) bei kurzem Schmelzen mit Kali neben 6.7-Dimethoxy-isochinolin (Syst. No. 3241) (GOLD., *M.* **7**, 493; **9**, 343, 346, 778). Neben Verin (Syst. No. 4780) beim Erhitzen von Veratrin (Syst. No. 4780) mit alkoh. Natron (WRIGHT, LUFF, *Soc.* **33**, 353). Neben Pseudoaconin (Syst. No. 4781) beim Erhitzen von Pseudoaconitin (Syst. No. 4781) mit alkoh. Natron (WR., LU., *Soc.* **33**, 160; DUNSTAN, CARR, *Soc.* **71**, 357). Bei 5-stdg. Kochen von Pikropseudoaconitin (Syst. No. 4781) mit gesättigter Kalilauge neben Pseudoaconin (FREUND, NIEDERHOFHEIM, *B.* **29**, 853). Durch Oxydation von Galipin (Syst. No. 4790) mit $K_2Cr_2O_7$ in verd. schwefelsaurer Lösung, neben anderen Produkten (TROEGER, MÜLLER, *C.* **1909** II, 1570; *Ar.* **248**, 9). — *Darst.* Man verteilt 1 Tl. Eugenolmethyläther (Bd. VI, S. 963) in 10—15 Tln. Wasser von 80—90° und läßt allmählich eine gleich warme Lösung von 3,5 Tln. $KMnO_4$ in 20—30 Tle. Wasser einfließen; man filtriert von dem Braunstein ab, engt das farblose Filtrat ein und fällt mit Salzsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 937). Man schüttelt 1 Mol.-Gew. Protocatechusäure mit einer $3^1/_2$ Mol.-Gew. NaOH entsprechenden Menge $10^0/_0$iger Natronlauge und 4 Mol.-Gew. Dimethylsulfat, erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbade und kocht dann noch mit Natronlauge, bis aller Ester zugesetzt ist (GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 217). — Krystallisiert aus konz. wäßr. Lösungen oberhalb 50° wasserfrei, aus stark verd. wäßr. Lösungen unterhalb 50° mit 1 H_2O (MATSMOTO, *B.* **11**, 124; vgl. BECKETT, WRIGHT, *J.* **1876**, 810). Die wasserhaltigen Krystalle werden bei 100° wasserfrei (MATS.). Schmilzt wasserfrei bei 179,5° (KÖR., *G.* **6**, 144; *J.* **1876**, 601; GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 217; vgl. GR., BORGMANN, *A.* **158**, 283). Die wasserfreie Veratrumsäure erweicht gegen 179° und schmilzt bei 181° (GOLDSCHMIEDT, *M.* **6**, 379). Sublimiert in Nadeln (GR., BOR.). Löslich in 2100—2150 Tln. Wasser von 14° und in 160—165 Tln. siedendem Wasser (MATS.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (GR., BOR.). Absorptionsspektrum: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **83**, 621. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,6\times10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 267). Farbveränderung von Dimethylaminoazobenzol als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 104. Gibt mit $FeCl_3$ Gelbfärbung (WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 100). — Liefert mit Brom in wäßr. Lösung 6-Brom-veratrumsäure (S. 400) (MATSMOTO, *B.* **11**, 136; ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 176, 186; vgl. KOELLE). Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,25) auf dem Wasserbade 6-Nitro-veratrumsäure (S. 402) und 4-Nitro-veratrol (Bd. VI, S. 789) (TIEMANN, MATS., *B.* **9**, 938; ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 177; vgl. MERCK, *A.* **108**, 59). Gibt mit $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 428) oder in CS_2 mit PCl_5 (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4023) Veratroylchlorid. Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140—150° Vanillinsäure und Isovanillinsäure (TIEMANN, *B.* **8**, 514). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150—160° oder beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure (KÖRNER, *G.* **6**, 144; *J.* **1876**, 601). Gibt bei der Destillation mit Baryt oder Kalk Veratrol (Bd. VI, S. 771) (MERCK, *A.* **108**, 60; KOELLE, *A.* **159**, 243; KÖRNER, *G.* **6**, 147). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entstehen Veratrumsäuremethylester und Veratrol neben etwas Guajacol und Brenzcatechin (HEINISCH, *M.* **14**, 456, 460). — $NaC_9H_9O_4 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 110° das Krystallwasser (KOELLE, *A.* **159**, 243). — $AgC_9H_9O_4$ (SCHRÖTTER, *A.* **29**, 191). Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem (GRAEBE, BORGMANN, *A.* **158**, 283). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (KOELLE).

3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure, Äthyläthervanillinsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2H$ *B.* Bei der Oxydation von Vanillinäthyläther (Bd. VIII, S. 256) (TIEMANN, *B.* **8**, 1130; vgl. GRAEBE, BORGMANN, *A.* **158**, 284). Bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Tl. Eugenoläthyläther (Bd. VI, S. 964) mit 2 Tln. $K_2Cr_2O_7$ und 5 Tln. Eisessig auf 100° (WASSERMANN, *A.* **179**, 379). — Nadeln (aus Wasser). F: 190° (W.), 193—194° (T.). Sublimiert unzersetzt zwischen Uhrgläsern (W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, leicht in Äther und Alkohol; leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonat (W.).

— Zerfällt beim Erhitzen mit 39%igem Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 120—130° in CH_3I, C_2H_5I und Protocatechusäure (W.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln (BALBIANO, *G.* 11, 416).

3.4-Diäthoxy-benzoesäure, Diäthylätherprotocatechusäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2 C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Diäthylätherprotocatechusäureäthylester (S. 397) entsteht durch Erhitzen von 1 Tl. Protocatechusäure mit 1 Tl. Kali, 4 Tln. Äthyljodid und Alkohol im geschlossenen Rohr; man verseift durch Kochen mit verd. Natronlauge (KOELLE, *A.* **159**, 245; vgl. HERZIG, *M.* **5**, 80). Beim Erhitzen von Quercetintetraäthyläther (Syst. No. 2569) mit 5—6 Tln. alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 140—150° (HER., *M.* **5**, 78). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166° (HER.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,4 \times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 267). — Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entsteht Diäthylätherprotocatechusäureäthylester, daneben wenig Brenzcatechin und Brenzcatechinmonoäthyläther (HEINISCH, *M.* **15**, 235). — $NaC_{11}H_{13}O_4$ (bei 100°) (HERZIG). — $KC_{11}H_{13}O_4 + {}^1/_2 H_2O$ (K.). — $AgC_{11}H_{13}O_4$ (K.). — $Ca(C_{11}H_{13}O_4)_2$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HER.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_4)_2 + 3 H_2O$. Lange Nadeln (HER.; K.).

3-Methoxy-4-propyloxy-benzoesäure, Propyläthervanillinsäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Eugenolpropyläther mit $KMnO_4$ (CAHOURS, *Bl.* [2] **28**, 314; *C. r.* **84**, 152). — Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

3-Methoxy-4-[2.4.6-trinitro-phenoxy]-benzoesäure, Pikryläthervanillinsäure $C_{14}H_9O_{10}N_3 = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot O](CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Oxydieren von Isoeugenolpikryläther (Bd. VI, S. 957), neben Vanillinpikryläther (Bd. VIII, S. 257) (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2459, 2460). — Gelb. F: 184—186°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig.

Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-carboxy-phenyläther], Äthylendivanillinsäure $C_{18}H_{18}O_8 = HO_2C \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Äthylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 965) mit $KMnO_4$ (CAHOURS, *Bl.* [2] **29**, 270; *C. r.* **84**, 157). — Amorph. Wenig löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, löslich in Äther.

Trimethylenglykol-bis-[2-methoxy-4-carboxy-phenyläther], Trimethylen-divanillinsäure $C_{19}H_{20}O_8 = CH_2[CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Oxydation von Trimethylenglykol-bis-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 965) mit $KMnO_4$ (CAHOURS, *C. r.* **84**, 1200; *Bl.* [2] **29**, 271). — Ähnelt der Äthylenverbindung (s. o.).

3-Methoxy-4-phenacyloxy-benzoesäure, Phenacyläthervanillinsäure $C_{16}H_{14}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [Isoeugenoxymethyl]-phenyl-keton (Bd. VIII, S. 92) durch $KMnO_4$-Lösung (EINHORN, VON HOFE, *B.* **27**, 2463, 2464). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°.

Glykovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_9 = (C_6H_{11}O_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$ s. bei Coniferin, Syst. No. 4776.

3 oder 4-Oxy-4 oder 3-acetoxy-benzoesäure, Monoacetylprotocatechusäure $C_9H_8O_5 = (HO)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Wurde erhalten neben Diacetylprotocatechusäure, als das beim Kochen von 4-Oxy-3-methoxymethoxy-1-propenyl-benzol (Bd. VI, S. 957) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat neben 3.4-Diacetoxy-1-propenyl-benzol (Bd. VI, S. 958) entstehende ölige Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$ in verd. schwefelsaurer Lösung oxydiert wurde (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1476). — Nadeln (aus Essigester). F: 197—199°. Löslich in Äther, Alkohol und Wasser.

4-Methoxy-3-acetoxy-benzoesäure, Acetylisovanillinsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Isovanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (MATSMOTO, *B.* **11**, 126, 130). Bei der Oxydation von 4-Methoxy-3-acetoxy-1-allyl-benzol (Chavibetolacetat) (Bd. VI, S. 966) durch $KMnO_4$ (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] **39**, 352). — Schuppen (aus wäßr. Alkohol). F: 206—207° (M.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (M.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung Acetyl-5-nitro-isovanillinsäure (S. 402) (M.; KLEMENC, *M.* **35** [1914], 95). Wird durch kurzes Kochen mit verd. Kalilauge zu Isovanillinsäure verseift (B., G.).

3-Methoxy-4-acetoxy-benzoesäure, Acetylvanillinsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Vanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* **8**, 1142; MATSMOTO, *B.* **11**, 130). Weitere Bildungen s. im Artikel Vanillinsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°; wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T., N.). — Wird durch Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Vanillinsäure

zerlegt (T., N.). Liefert beim Bromieren Acetyl-6-brom-vanillinsäure (M., *B.* 11, 138). Beim Nitrieren mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht Acetyl-2-nitro-vanillinsäure (T., M., *B.* 9, 943) neben Nitroprodukten des Guajacolacetats (M., *B.* 11, 132 Anm.).

3.4-Diacetoxy-benzoesäure, Diacetylprotocatechusäure $C_{11}H_{10}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Diacetoxy-1-propenyl-henzol (Bd. VI, S. 958) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 25, 1476). — Krystalle (aus Wasser). F: 151—153° (HERZIG, *M.* 6, 872). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (C., S.). — Wird beim Kochen mit Alkalilösung zu Protocatechusäure verseift (C., S.).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzoesäure, Benzoylvanillinsäure $C_{15}H_{12}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Eugenol-henzoat (Bd. IX, S. 135) mit 10 Tln. $K_2Cr_2O_7$ und 100 Tln. Eisessig (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2068). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 178°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert heim Kochen mit Alkalilauge Vanillinsäure und Benzoesäure.

Dicarbomethoxy-protocatechusäure, Protocatechusäure-O³.O⁴-bis-carbonsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_8 = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus Protocatechusäure, Chlorameisensäuremethylester und n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 41, 2881). — Nädelchen (aus Aceton + Wasser). F: 165—166° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Essigester, löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

2-Methoxy-4-carboxy-phenoxyessigsäure, Vanillinsäure-O-essigsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (HO_2C\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Vanillin-O-essigsäure (Bd. VIII, S. 259) mit $KMnO_4$ (ELKAN, *B.* 19, 3056). Entsteht auch bei langem Erhitzen eines Gemenges von Vanillin, 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und überschüssiger Kalilauge (D: 1,3) (E.). — Nadeln (aus Wasser). F: 256°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. — $CuC_{10}H_8O_6$. Grün. Unlöslich in Wasser.

Glykurovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_{11} = HO_2C\cdot[CH(OH)]_5\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (?) s. bei Vanillin, Bd. VIII, S. 254.

3.4-Dioxy-benzoesäure-methylester, Protocatechusäure-methylester $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln der Protocatechusäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (MATSMOTO, *B.* 11, 129). Neben Isovanillinsäuremethylester und Veratrumsäuremethylester, heim Erhitzen von Protocatechusäure mit 2 Mol.-Gew. Kali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid unter Zusatz von etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150—170° (MAT.). — Nadeln (aus Wasser). F: 134,5° (MAT.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol; giht mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung dieselbe hlaugrüne Färbung, wie Protocatechusäure (MAT.). — Liefert bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 zwei isomere Dichlorprotocatechusäuremethylester (MAZZARA, *G.* 31 I, 554).

4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Methyläther-protocatechusäure-methylester, Vanillinsäure-methylester $C_9H_{10}O_4 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Vanillinsäure in Methylalkohol durch HCl (MAT., *B.* 11, 128). — Nadeln (aus stark verd. Alkohol). F: 62—63°. Kp: 285—287°. Unzersetzt löslich in kalter verd. Kalilauge.

3.4-Dimethoxy-benzoesäure-methylester, Dimethylätherprotocatechusäure-methylester, Veratrumsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben Protocatechusäuremethylester und Isovanillinsäuremethylester heim Erhitzen von Protocatechusäure mit 2 Mol.-Gew. Kali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 150—170° (MATSMOTO, *B.* 11, 126). Durch Erhitzen von Vanillinsäure mit 2 Mol.-Gew. Kali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 140° (TIEMANN, *B.* 8, 1123). Beim Erhitzen von Isovanillinsäure mit 2 Mol.-Gew. Kali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid in Gegenwart von etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 140—160° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 304; *J.* 1876, 810). Aus Veratrumsäure in Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (MATSMOTO, *B.* 11, 127). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Veratrumsäure, nehen anderen Produkten (HEINISCH, *M.* 14, 456). Beim Erhitzen des Silbersalzes des Hemipinsäure-methylesters-(2) (S. 546) im Vakuum auf 200°, neben Hemipinsäureanhydrid (WEGSCHEIDER, *M.* 16, 98). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58° (KÖRNER, *G.* 6, 146; *J.* 1876, 601), 59—60° (MA.). Kp: 283° (HE.), 300° (MA.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (MA.). — Giht mit Brom in Eisessig 6-Brom-veratrumsäure-methylester (S. 401) (ZINCKE, FRANCKE, *A.* 293, 186). Wird bei gewöhnlicher Temp. von verd. Alkalien und Ammoniak nicht angegriffen (MA.).

3.4-Dioxy-benzoesäure-äthylester, Protocatechusäure-äthylester $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Protocatechusäure in Alkohol durch Chlorwasserstoff (HESSE, *A.* 114, 295). — Prismen (aus Wasser). F: 134° (korr.) (H.), 133—134° (MATSMOTO, *B.* 11,

130). Leicht löslich in Alkohol und besonders in Äther (H.; FITTIG, MACALPINE, *A.* **168**, 114). — Gibt beim Nitrieren in Essigester x-Nitro-protocatechusäure-äthylester (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 59).

4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3-Methyläther-protochatechusäure-äthylester, Vanillinsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln der Vanillinsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* **10**, 59 Anm.). — Nadeln. Fast geruchlos (T., M.). F: 44; Kp: 291—293°; löst sich unzersetzt in mäßig konz. kalter Kalilauge (T., M.). — Bei der Destillation des Bleisalzes entsteht in geringer Menge Veratrumsäureäthylester (PSCHORR, SILBERBACH, *B.* **37**, 2151). Liefert bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in der Kälte 4.1[1]-Dioxy-3-methoxy-1-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 1124) (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 733).

3.4-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester, Dimethylätherprotocatechusäure-äthylester, Veratrumsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Destillation des Bleisalzes des Vanillinsäureäthylesters (PSCHORR, SILBERBACH, *B.* **37**, 2151). Aus Veratrumsäure und Alkohol durch Chlorwasserstoff (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 942). — Nadeln (aus Alkohol). F: 43—44°. Kp: 295—296°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (T., M.). — Liefert bei der Einw. von $2^1/_2$ Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid 1[1]-Oxy-3.4-dimethoxy-1-isopropyl-benzol (Bd. VI, S. 1124), bei der Einw. von 3—4 Mol. Methylmagnesiumjodid bei Wasserbadtemperatur den Pseudoeugenol-methyläther (Bd. VI, S. 969) (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 734). Gibt beim Erhitzen mit 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon und Natrium auf 120° 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-dibenzoyl-methan (Bd. VIII, S. 562) (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, TAMBOR, *B.* **33**, 3415; DILLER, v. K., *B.* **34**, 1449).

3.4-Diäthoxy-benzoesäure-äthylester, Diäthylätherprotocatechusäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Protocatechusäure, Kali, Alkohol und Äthyljodid im geschlossenen Rohr (HERZIG, *M.* **5**, 81). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56—57°.

3.4-Dioxy-benzoesäure-phenylester, Protocatechusäure-phenylester $C_{13}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man fügt tropfenweise verd. Ammoniak zur Suspension des 3.4-Carbonyldioxy-benzoesäure-phenylesters $OC{<}O_2{>}C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2895) in siedendem Wasser bis zur völligen Lösung, filtriert und fügt in gleicher Weise verd. Salzsäure zur heißen Lösung (BARGER, *Soc.* **93**, 569). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser. $FeCl_3$ gibt Grünfärbung.

3.4-Dioxy-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Protocatechusäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacol-protocatechuat $C_{14}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylester (s. o.) aus 3.4-Carbonyldioxy-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester (Syst. No. 2895) (BARGER, *Soc.* **93**, 570). — Prismen. F: 194°.

3.4-Dioxy-benzoesäure-[4-carboxy-phenyl]-ester, Protocatechusäure-[4-carboxy-phenyl]-ester, Protocatechuyl-[p-oxy-benzoesäure] $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [Dicarbomethoxy-protocatechuyl]-[p-oxy-benzoesäure] (s. u.) beim Stehen mit Ammoniak unter Durchleiten von Wasserstoff (KAMETAKA, *B.* **42**, 1484). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt gegen 270° unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit. Leicht löslich in kaltem Aceton und Essigester, schwer in heißem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ ähnliche Färbungen wie die Protocatechusäure.

O[3].O[4]-Dicarbomethoxy-protocatechusäure-[4-carboxy-phenyl]-ester, [Dicarbomethoxy-protocatechuyl]-[p-oxy-benzoesäure] $C_{18}H_{14}O_{10} = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Zu einer gut gekühlten Lösung von 1,6 g wasserhaltiger p-Oxy-benzoesäure in 10 ccm n-Natronlauge und 10 ccm Wasser gibt man allmählich unter Schütteln abwechselnd 2,6 g Dicarbomethoxy-protocatechusäure-chlorid (S. 398) in 30 ccm Benzol und 9 ccm n-Natronlauge (KAMETAKA, *B.* **42**, 1483). — Nädelchen (aus Aceton + Wasser oder aus Methylalkohol + Wasser). Erweicht von etwa 165° an, sintert bei 180° und ist bei 185° (187,5°, korr.) geschmolzen. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Essigester, ziemlich leicht in heißem Methylalkohol und Alkohol, ziemlich schwer in heißem Äther, schwer in heißem Chloroform, sehr wenig in heißem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Petroläther. — Gibt mit Ammoniak Protocatechuyl-[p-oxy-benzoesäure] (s. o.).

3.4-Dimethoxy-benzoylchlorid, Dimethylätherprotocatechusäure-chlorid, Veratroylchlorid $C_9H_9O_3Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von $SOCl_2$ auf Veratrumsäure (H. MEYER, *M.* **22**, 428). Durch Erwärmen von Veratrumsäure in Schwefelkohlenstoff mit

PCl_5 (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4023). — Krystalle. F: 70°; siedet bei 275° (unzersetzt); wird von Wasser in der Wärme nur langsam angegriffen (H. M.). — Gibt in Gegenwart von $AlCl_3$ mit Anisol 4-Anisoyl-veratrol (Bd. VIII, S. 422) (v. KOST., T.), mit Hydrochinondimethyläther 2.5.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 497) (KÖNIG, v. KOST., *B.* **39**, 4030), mit Veratrol 4-Veratroyl-veratrol (Bd. VIII, S. 497) (v. KOST., T.), mit Phloroglucintrimethyläther Maclurinpentamethyläther (Bd. VIII, S. 540) (v. KOST., T.).

Dicarbomethoxy-protocatechusäure-chlorid $C_{11}H_9O_7Cl = (CH_3\cdot O\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot COCl$. *B.* Aus der Dicarbomethoxy-protocatechusäure (S. 396) mit PCl_5 (E. FISCHER, *B.* **41**, 2881). — Nadeln (aus hochsiedendem Ligroin). F: 118° (korr.). Leicht löslich, außer in Ligroin.

3.4-Dioxy-benzamid, Protocatechusäure-amid $C_7H_7O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 3.4-Carbonyldioxy-benzoylchlorid $OC{<}O_2{>}C_6H_3\cdot COCl$ (Syst. No. 2895) mit verflüssigtem NH_3 im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (BARGER, *Soc.* **93**, 570). — Krystalle (aus Wasser). F: 212°. Gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

3.4-Dioxy-benzaminoessigsäure, Protocatechuylglycin, 3.4-Dioxy-hippursäure $C_9H_9O_5N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Zu einer gut gekühlten Lösung von 4,8 g Glycinäthylester in 30 ccm Äther gibt man allmählich unter Schütteln 5,7 g Dicarbomethoxy-protocatechusäurechlorid in 320 ccm Äther unter Kühlung und verseift den entstehenden Dicarbomethoxyprotocatechuylglycinäthylester durch Schütteln mit 140 ccm n-Natronlauge unter Luftabschluß (KAMETAKA, *B.* **42**, 1482). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt gegen 228° (korr.) unter Schäumen und Rotfärbung. Leicht löslich in heißem Essigester, schwer in heißem Äther, sehr wenig in heißem Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ ähnliche Färbungen wie die Protocatechusäure. Die alkal. Lösung wird an der Luft rot.

3.4-Dimethoxy-benzamid, Dimethylätherprotocatechusäure-amid, Veratrumsäure-amid $C_9H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Veratroylchlorid und Ammoniak (H. MEYER, *M.* **22**, 429). Eine weitere B. s. bei Veratrumsäure, S. 393. — Krystalle. F: 164°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Wird auch von alkoh. Kali nur schwer verseift.

O^3 oder O^4-Aminoformyl-protocatechusäure-amid (?), O^3 oder O^4-Carbaminyl-protocatechusäure-amid (?) $C_8H_8O_4N_2 = (HO)(H_2N\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Man leitet Ammoniak in die Lösung von 3.4-Carbonyldioxy-benzoylchlorid in Benzol, löst den erhaltenen Niederschlag in Wasser und läßt die Lösung längere Zeit stehen (BARGER, *Soc.* **93**, 570). — Krystalle (aus Essigester). Schmilzt bei 131° unter Aufbrausen.

3.4-Dioxy-benzonitril, Protocatechusäure-nitril, 4-Cyan-brenzcatechin $C_7H_5O_2N = (HO)_2C_6H_3\cdot CN$. *B.* Aus 3.4-Carbonyldioxy-benzonitril $OC{<}O_2{>}C_6H_3\cdot CN$ (Syst. No. 2895) beim Kochen mit Wasser (EWINS, *Soc.* **95**, 1488). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°. Gibt mit $FeCl_3$ die Brenzcatechinreaktion.

4-Oxy-3-methoxy-benzonitril, 3-Methyläther-protocatechusäure-nitril, Vanillinsäure-nitril, 4-Cyan-brenzcatechin-2-methyläther $C_8H_7O_2N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Kupfercyanür auf diazotierten 4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther (RUPE, *B.* **30**, 2449; MAMELI, *G.* **37** II, 378). Beim Lösen des 3-Methoxy-4-acetoxy-benzonitrils (s. u.) in kalter Kalilauge (MARCUS, *B.* **24**, 3654). — Nadeln (aus Wasser). Riecht nach Vanille (R.). F: 87° (MAR.), 89—90° (R.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (MAR.). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Hydroxylamin Vanillinsäure-amidoxim (MAR.).

3-Oxy-4-methoxy-benzonitril, 4-Methyläther-protocatechusäure-nitril, Isovanillinsäure-nitril, 4-Cyan-brenzcatechin-1-methyläther $C_8H_7O_2N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CN$. *B.* Man reduziert 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther (Bd. VI, S. 788) mit Zinn und Salzsäure, diazotiert das salzsaure Salz des entstandenen Amins mit Natriumnitrit bei —2° und behandelt die erhaltene Diazoniumsalzlösung mit Kaliumkupfercyanür (MAMELI, *G.* **37** II, 376). — Ziegelrote Nadeln von aromatischem Geruch (aus Wasser). F: 124°. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol und kaltem Wasser, mäßig in siedendem Wasser, leicht in Äther. Die gelb gefärbte wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ violett.

3.4-Dimethoxy-benzonitril, Dimethylätherprotocatechusäure-nitril, Veratrumsäure-nitril, 4-Cyan-veratrol $C_9H_9O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-brenzcatechin-dimethyläther durch Austausch von NH_2 gegen CN (MOUREU, *Bl.* [3] **15**, 650). Beim Kochen von 3.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1432) mit Hydroxylamin (GARELLI, *G.* **20**, 700). — Nadeln (aus Wasser). F: 67—68° (G.).

3-Methoxy-4-acetoxy-benzonitril, Acetyl-vanillinsäure-nitril $C_{10}H_9O_3N = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-3-methoxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 259) mit Essigsäureanhydrid (MARCUS, *B.* **24**, 3654). — Nadeln (aus Wasser). F: 110°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3.4-Dibenzoyloxy-benzonitril, Dibenzoyl-protocatechusäure-nitril $C_{21}H_{13}O_4N$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Durch Benzoylieren von Protocatechusäurenitril (S. 398) (EWINS, *Soc.* **95**, 1488). — Krystallfäden (aus absol. Alkohol). F: 131°.

4-Oxy-3-methoxy-benzamidoxim, 3-Methyläther-protocatechusäure-amidoxim, Vanillinsäure-amidoxim $C_8H_{10}O_3N_2$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Bei 15-stdg. Erwärmen von Vanillinsäurenitril mit alkoh. Hydroxylamin auf 60—80° (MARCUS, *B.* **24**, 3655). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unterhalb 100°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol. Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung eine rotviolette, mit FEHLINGscher Lösung eine grüne Färbung.

Substitutionsprodukte der Protocatechusäure.

2(?).5-Dichlor-3.4-dioxy-benzoesäure, 2(?).5-Dichlor-protocatechusäure $C_7H_4O_4Cl_2$ = $(HO)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des 2(?).5-Dichlor-protocatechusäure-methylesters (F: 105°) (s. u.) mit 35%igem Kali im Wasserbade (MAZZARA, *G.* **31** II, 99). — Nadeln mit 3 Mol. H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100°; schmilzt wasserfrei bei 220° nach kurz vorher eintretender Schwärzung (M.). Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrisalzen eine Blaufärbung (M.). Elektrische Leitfähigkeit: COPPADORO, *G.* **32** I, 556. — Läßt sich leicht mit Methylalkohol + Chlorwasserstoff esterifizieren.

2(?).5-Dichlor-3.4-dioxy-benzoesäure-methylester, 2(?).5-Dichlor-protocatechusäure-methylester $C_8H_6O_4Cl_2$ = $(HO)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt neben dem isomeren Ester vom Schmelzpunkt 223—225° (s. u.) bei Einw. von 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 auf die äther. Lösung von Protocatechusäuremethylester (MAZZARA, *G.* **31** I, 559). Aus der wasserfreien 2(?).5-Dichlor-protocatechusäure (F: 220°) durch Methylalkohol und HCl (M., *G.* **31** II, 100). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei (M., *G.* **31** I, 560). Der entwässerte Ester krystallisiert aus Benzol in Nadeln, die bei 105° schmelzen (M., *G.* **31** I, 560; vgl. M., *G.* **31** II, 100). Ist leichter löslich als der 5.6(?)-Dichlor-protocatechusäure-methylester (F: 223—225°) (M., *G.* **31** I, 560). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}4 \times 10^{-6}$ (COPPADORO, *G.* **32** I, 559). — Zersetzt in der Wärme Erdalkalicarbonate; gibt in wäßr. Lösung mit Ferrisalzen eine indigoblaue Färbung (M., *G.* **31**, I, 560). Die Lösung in Soda gibt mit Ammoniumsalzen einen krystallinen Niederschlag (M., *G.* **31** II, 94).

5.6(?)-Dichlor-3.4-dioxy-benzoesäure, 5.6(?)-Dichlor-protocatechusäure $C_7H_4O_4Cl_2$ = $(HO)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem 5.6(?)-Dichlor-protocatechusäure-methylester (F: 223—225°) (s. u.) durch Verseifung mit 35%igem Kali (MAZZARA, *G.* **31** II, 101). — Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schwärzt sich bei etwa 230°. Schmilzt bei 239° unter Zersetzung; gibt in wäßr. Lösung mit Ferrisalzen Blaufärbung (M.). Elektrische Leitfähigkeit: COPPADORO, *G.* **32** I, 556. — Gibt mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali bei 120° Dichlorveratrumsäuremethylester (s. u.) (M.).

5.6(?)-Dichlor-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5.6(?)-Dichlor-veratrumsäure $C_9H_8O_4Cl_2$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5.6(?)-Dichlor-veratrumsäure-methylester (s. u.) mit 35%igem Kali auf dem Wasserbade (MAZZARA, *G.* **31** II, 103). — Krystalle. F: 182—183°; sehr wenig löslich in Wasser (M.). Elektrische Leitfähigkeit: COPPADORO, *G.* **32** I, 560. — Wird in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff leicht in den Dichlorveratrumsäuremethylester vom Schmelzpunkt 95—96° (s. u.) zurückverwandelt (M.).

5.6(?)-Dichlor-3.4-dioxy-benzoesäure-methylester, 5.6(?)-Dichlor-protocatechusäure-methylester $C_8H_6O_4Cl_2$ = $(HO)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. SO_2Cl_2 auf den Protocatechusäuremethylester in Äther, neben dem isomeren Ester vom Schmelzpunkt 105° (s. o.) (MAZZARA, *G.* **31** I, 556). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 223—225° unter geringer Zersetzung; schwer löslich in Wasser; zersetzt bei Gegenwart von Wasser in der Wärme die Erdalkalicarbonate; gibt in wäßr. Lösung mit Ferrisalzen eine chromgrüne, mit Alkalicarbonaten eine gelbgrüne Färbung (M., *G.* **31** I, 557). Die Lösung in Soda gibt mit Ammoniumsalzen einen krystallinen Niederschlag (M., *G.* **31** II, 94).

5.6(?)-Dichlor-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 5.6(?)-Dichlor-veratrumsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_4Cl_2$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim 20-stdg. Erhitzen von 5 g 5.6(?)-Dichlor-protocatechusäure (F: 239°) (s. o.) mit 3 g KOH und 15 g CH_3I in Gegenwart von Methylalkohol auf 120° (MAZZARA, *G.* **31** II, 102). Aus 5.6(?)-Dichlor-veratrumsäure (s. o.) und Methylalkohol durch HCl (M.). — Prismen (aus alkoh. Wasser). F: 95—96°.

2-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Brom-veratrumsäure $C_9H_9O_4Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-veratrumsäure (Syst. No. 1912) durch Austausch von NH_2 gegen Brom nach dem SANDMEYERschen Verfahren (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 187). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 201—202°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Benzin.

Methylester $C_{10}H_{11}O_4Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-veratrumsäure (s. o.) in Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (Z., F., *A.* **293**, 187). — Nadeln (aus Benzin). F: 46°. Zerfließlich in Benzol und Äther, leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin.

5-Brom-3.4-dioxy-benzoesäure, 5-Brom-protocatechusäure $C_7H_5O_4Br = (HO)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Zusammenreiben von Protocatechusäure (S. 389) mit Brom (BARTH, *A.* **142**, 246; *Z.* **1867**, 275). — *Darst.* Man löst 100 g reine Protocatechusäure in 600 ccm heißem Eisessig, trägt in die auf 14° abgekühlte Lösung sofort unter Umschütteln bei 12—16° ein Gemisch aus 100 g Brom und 100 ccm Eisessig ziemlich rasch ein und läßt einen Tag stehen (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 181). — Nadeln (aus Wasser oder Eisessig). F: 224° (Z., F.). — Liefert bei der Kalischmelze Gallussäure (B., *A.* **142**, 247; B., SENHOFER, *B.* **8**. 1484 Anm.). Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht 3.5-Dibrom-naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(7) (Syst. No. 1320) (Z., F.). Mit Brom + Eisessig entsteht 2.5.6-Tribrom-protocatechusäure (S. 401) und Tetrabrombrenzcatechin (Bd. VI, S. 786) (Z., F.).

5-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 5-Brom-vanillinsäure $C_8H_7O_4Br = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt 1 Mol.-Gew. Brom, in 30%iger Lösung in Eisessig, zu einer Lösung von Vanillinsäure (S. 392) und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumacetat in Eisessig (ROBERTSON, *Soc.* **93**, 792). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221°. — Beim Erhitzen mit Kalk auf 300° entsteht 3-Brom-brenzcatechin-1-methyläther (Bd. VI, S. 784).

5-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5-Brom-veratrumsäure $C_9H_9O_4Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Brom-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 260) bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (DAKIN, *Am.* **42**, 494). Der Methylester entsteht aus 5-Brom-protocatechusäure-methylester (s. u.), CH_3I und alkoh. Natronlauge; man verseift durch Kochen mit Natronlauge (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 183). Aus 5-Nitro-veratrumsäure (S. 402) durch folgeweise Reduktion und Austausch von NH_2 gegen Brom (Z., F.). — Nädelchen (aus Methylalkohol oder Eisessig). F: 191° (Z., F.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Äther, sehr wenig in Benzin (Z., F.).

5-Brom-3.4-diacetoxy-benzoesäure, Diacetyl-5-brom-protocatechusäure $C_{11}H_9O_6Br = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-protocatechusäure (s. o.) mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohre (Z., F., *A.* **293**, 182). — Nadeln (aus Wasser). F: 187°. Leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln.

5-Brom-3.4-dioxy-benzoesäure-methylester, 5-Brom-protocatechusäure-methylester $C_8H_7O_4Br = (HO)_2C_6H_2Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der 5-Brom-protocatechusäure (s. o.) in Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (Z., F., *A.* **293**, 183). — Krystalle. F: 201—202°. Schwer löslich in Methylalkohol.

5-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 5-Brom-veratrumsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_4Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CO_2.CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-veratrumsäure in Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 185; DAKIN, *Am.* **42**, 494). Eine weitere Bildung s. in dem Artikel 5-Brom-veratrumsäure (s. o.). — Prismen (aus Benzin). F: 69—70° (D.), 71—72° (Z., F.); zerfließlich in Chloroform, Äther, Benzol, leicht löslich in Methylalkohol, ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Benzin (Z., F.).

6-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 6-Brom-vanillinsäure $C_8H_7O_4Br = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Acetyl-6-brom-vanillinsäure (S. 401) mit Kalilauge (MATSMOTO, *B.* **11**, 138). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100—110° wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 192—193°. Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert mit CH_3I und KOH in Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 100° 6-Brom-veratrumsäure-methylester (S. 401).

6-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Brom-veratrumsäure $C_9H_9O_4Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 186. — *B.* 6-Brom-veratrumsäure entsteht beim Eingießen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine wäßr. Lösung von Veratrumsäure (S. 393) (MATSMOTO, *B.* **11**, 136; vgl. KOELLE, *A.* **159**, 244). Der Methylester der 6-Brom-veratrumsäure wird erhalten aus Veratrumsäure-methylester (S. 396) mit Brom in Eisessig; man verseift mit heißer verd. Natronlauge (Z., F., *A.* **293**, 186). Der Methylester der 6-Brom-veratrumsäure entsteht ferner aus 6-Amino-veratrumsäure-methylester (Syst. No. 1912) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (Z., F.), sowie aus 6-Brom-

vanillinsäure (S. 400), Methyljodid und Kali in Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (MATSMOTO, *B.* **11**, 139). 6-Brom-veratrumsäure wird auch bei der Oxydation von N-Benzyl-bromisopapaverin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3176) mit $KMnO_4$ bei 0° erhalten (DECKER, GIRARD, *B.* **37**, 3814). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 183—184° (M.; Z., F.), 186° (D., G.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (M.) und in Benzin (Z., F.), wenig löslich in heißem Wasser (M.), leicht in Alkohol, Äther (M.), Chloroform und in heißem Benzol (Z., F.).

$CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$, CH=CH, $N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, C, CH, Br·, $\cdot O\cdot CH_3$, $O\cdot CH_3$

6 - Brom - 3 - methoxy - 4 - acetoxy - benzoesäure, Acetyl-6-brom-vanillinsäure $C_{10}H_9O_5Br = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetylvanillinsäure (S. 395) in heißem Wasser durch 1 Mol.-Gew. Brom (MATSMOTO, *B.* **11**, 138). — Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 165—167°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird beim Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und 6-Brom-vanillinsäure gespalten.

6 - Brom - 3.4 - dimethoxy - benzoesäure - methylester, 6 - Brom - veratrumsäure - methylester $C_{10}H_{11}O_4Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. bei 6-Brom-veratrumsäure. — Krystalle (aus Benzin oder Methylalkohol) (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 186). — Wird beim Kochen mit 10%iger Natronlauge zu 6-Brom-veratrumsäure (S. 400) verseift (Z., F.).

2.5-Dibrom-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2.5-Dibrom-veratrumsäure $C_9H_8O_4Br_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Dibrom-3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol (Bd. VI, S. 968) mit Kaliumpermanganat in Essigsäure (v. BOYEN, *B.* **21**, 1396). — Warzen (aus Eisessig), Nadeln (aus Ligroin). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, schwerer in Äther. — Verpufft beim Erhitzen mit $AgNO_3$. — $AgC_9H_7O_4Br_2$. Krystallinisch. — $Zn(C_9H_7O_4Br_2)_2$. Krystalle.

2.5.6 - Tribrom - 3.4 - dioxy - benzoesäure, 2.5.6 - Tribrom - protocatechusäure $C_7H_3O_4Br_3 = (HO)_2C_6Br_3\cdot CO_2H$. *B.* Neben Tetrabrombrenzcatechin (Bd. VI, S. 786) beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Protocatechusäure (S. 389) mit 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 182 Anm.). Entsteht neben Tetrabrombrenzcatechin auch aus 5-Brom-protocatechusäure (S. 400) beim Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (Z., F.). — Nädelchen (aus Salzsäure). Schmilzt bei 205—206° unter CO_2-Abspaltung.

6-Nitroso-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Nitroso-veratrumsäure $C_9H_9O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt eine Lösung von 6-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 262) dem Sonnenlicht aus (SUMULEANU, *C.* **1903** II, 32). — Gelblichgrüner Niederschlag. Bräunt sich bei 175° und schmilzt bei 180—190° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig mit grüner Farbe, löslich in heißem Wasser mit roter Farbe; löslich in Alkalien mit gelbgrüner Farbe und aus dieser Lösung durch Säuren wieder fällbar.

2 - Nitro - 4 - oxy - 3 - methoxy - benzoesäure, 2 - Nitro - vanillinsäure $C_8H_7O_6N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3407. — *B.* Beim Kochen von Acetyl-2-nitro-vanillinsäure (s. u.) mit verd. Kalilauge (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 944). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Fängt bei 210° an, sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen (T., M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,2\times 10^{-4}$: BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 395.

2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Nitro-veratrumsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von in n-Kalilauge gelöstem 2-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 261) mit $KMnO_4$ (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3409). Der Methylester der 2-Nitro-veratrumsäure entsteht beim Erhitzen von 2-Nitro-vanillinsäure (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. Ätzkali und 2 Mol.-Gew. Methyljodid und etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 110—120°; man verseift den Ester (MATSMOTO, *B.* **11**, 134). — Nadeln (aus Wasser). F: 200—202° (M.), 202—204° (korr.) (P., S.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther, sonst leicht löslich (P., S.).

2 - Nitro - 3 - methoxy - 4 - acetoxy - benzoesäure, Acetyl - 2 - nitro - vanillinsäure $C_{10}H_9O_7N = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Übergießen von Acetylvanillinsäure (S. 395) mit kalter rauchender Salpetersäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 943). Daneben

entstehen nitrierte Guajacolacetate, von denen man die Acetylnitrovanillinsäure durch Auflösen in kaltem verd. Ammoniak trennt (MATSMOTO, *B.* **11**, 132 Anm.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 181—182° unter teilweiser Zersetzung; schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (M., *B.* **9**, 943). — Wird beim Kochen mit verd. Kalilauge zu 2-Nitro-vanillinsäure (S. 401) verseift (M., *B.* **11**, 133).

2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 2-Nitro-veratrumsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-veratrumsäure in Methylalkohol mittels HCl (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3410). Eine weitere Bildung s. bei 2-Nitro-veratrumsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127—128°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (MATSMOTO, *B.* **11**, 134).

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure, 5-Nitro-vanillinsäure $C_8H_7O_6N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* 5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril (s. u.) wird mit konz. wäßr. Kalilauge gekocht (VOGL, *M.* **20**, 389). Aus 5-Nitro-vanillin (Bd. VIII, S. 261) bei der Oxydation mit Permanganat (MENKE, BENTLEY, *Am. Soc.* **20**, 316; BENTLEY, *Am.* **24**, 178). Durch Oxydation von 5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol (Bd. VI, S. 968) mit $KMnO_4$ und Zerlegen der gebildeten Acetyl-5-nitro-vanillinsäure durch Eindampfen mit Natronlauge (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **3**, 392; vgl. ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 178). — Schwachgelbe Krystalle (aus Eisessig) mit $1^1/_2$ Mol. $C_2H_4O_2$, die schon bei gewöhnlicher Temp. abgespalten werden (BENT.). F: 216—216,5° (BENT.), 209—210° (V.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, schwer in Wasser und Chloroform (BENT.); löst sich in Ammoniak mit intensiv orangegelber Farbe (W., BENED.).

5-Nitro-3-oxy-4-methoxy-benzoesäure, 5-Nitro-isovanillinsäure $C_8H_7O_6N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetyl-5-nitro-isovanillinsäure (s. u.) beim Kochen mit verd. Alkalilauge (MATSMOTO, *B.* **11**, 133). — Nadeln (aus Wasser). F: 172—173°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5-Nitro-veratrumsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 10 g der Kaliumverbindung des 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzols (Nitroeugenols, Bd. VI, S. 968) mit 30 ccm Methylalkohol, 10 ccm Wasser und 8 g CH_3I 10 Stdn. bei 200 mm Überdruck, säuert an und destilliert mit Wasserdampf; man extrahiert das Destillat mit Äther, verdunstet die vom unveränderten Nitroeugenol durch Schütteln mit Natronlauge und dann mehrmals mit Wasser befreite äther. Lösung; den Rückstand — 5-Nitro-3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol (1 Mol.-Gew.) — erwärmt man mit 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$ + Alkalilauge auf dem Wasserbade (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 190). — Nädelchen (aus Benzol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, Chloroform und Wasser, sehr wenig in Benzin. — Beim Austausch von NO_2 gegen OH entsteht 3.4-Dimethyläther-gallussäure.

5-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-benzoesäure, Acetyl-5-nitro-isovanillinsäure $C_{10}H_9O_7N = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ [1]. *B.* Beim Nitrieren von Acetylisovanillinsäure (S. 395) mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung (MATSMOTO, *B.* **11**, 133). — Nadeln. F: 168—169°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Kalilauge in Essigsäure und 5-Nitro-isovanillinsäure (s. o.).

5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 5-Nitro-veratrumsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-veratrumsäure (s. o.) in Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 192). — Nädelchen (aus Methylalkohol oder Benzin). F: 78°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in kaltem Benzin und Methylalkohol.

5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril, Acetyl-5-nitro-vanillinsäure-nitril $C_{10}H_8O_5N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(NO_2) \cdot CN$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 262) mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid (VOGL, *M.* **20**, 388). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Äther, Essigester und Eisessig, schwer in Benzol.

6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Nitro-veratrumsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von in n-Kalilauge gelöstem 6-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 262) mit $KMnO_4$ (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3412). Bei vorsichtigem Erwärmen von Veratrumsäure (S. 393) mit Salpetersäure (D: 1,25), neben etwas 4-Nitro-veratrol (Bd. VI, S. 789) (MERCK, *A.* **108**, 59; TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 938; ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 177). Bei der Oxydation von Nitrocatechontrimethyläther

[1]) Die Stellung der Nitrogruppe ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von KLEMENC (*M.* **35**, 95) ermittelt worden.

nebenstehender Formel (Syst. No. 2569) mit $KMnO_4$ (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4014). Bei 36-stdg. Stehen von Nitropapaverinjodmethylat (Syst. No. 3176) mit einer wäßr. Lösung von $KMnO_4$ hei Wasserhadtemperatur (PSCHORR, STAEHLIN, SILBERBACH, *B.* **37**, 1932).

```
CH3·O                CH3·O·C⟋CO⟍C ——O
                           ‖        ‖     ⟩CH2 (?)
CH3·O·⟨  ⟩·CH(OH)·C⟍CO⟋C—CH2⟋
        NO2
```

— Gelhe Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Wasser (aus Wasser) (T., M.). Wird bei 100° wasserfrei (T. M.). F: 187—188° (HEINISCH, *M.* **15**, 230), 188—190° (korr.) (P., SU.), 192,5—193,5° (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 731). Löslich in 25 Tln. heißem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin (P., SU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,6\times 10^{-3}$ (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 396). — Gibt in heißer wäßr. Lösung mit Zinn und Salzsäure das Zinnchlorürdoppelsalz der 6-Amino-veratrumsäure (Syst. No. 1912) (T., M.). Versetzt man 6-Nitroveratrumsäure, die in wenig kaltem Wasser suspendiert ist, mit der herechneten Menge stark salzsaurer Zinnchlorürlösung, so erfolgt nach kurzer Zeit starke Erhitzung und es entsteht unter CO_2-Entwicklung 4-Amino-hrenzcatechin-dimethyläther (Syst. No. 1869) (HE.). — $NH_4C_9H_8O_6N$. Blaßgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (T., M.). — $AgC_9H_8O_6N$. Blaßgelhe Nadeln (aus Wasser) (T., M.).

Methylester $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln der 6-Nitro-veratrumsäure (S. 402) mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (MATSMOTO, *B.* **11**, 132; PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3413). Aus Veratrumsäuremethylester (S. 396) und Salpetersäure (D: 1,25) bei 24-stdg. Stehen in fast quantitativer Ausbeute (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 190). — Nadeln. F: 143—144° (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Äther und in siedendem Alkohol (M.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure 2.6-Dinitro-veratrumsäure-methylester (S. 404) (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 718).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der 6-Nitro-veratrumsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **9**, 941). Durch Nitrieren von Veratrumsäureäthylester, nehen anderen Produkten (T., M.). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 99—100°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

x-Nitro-3-methoxy-4-propyloxy-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_6N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)\cdot C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 3-Methoxy-4-propyloxy-benzoesäure (S. 395) in Salpetersäure (D: 1,36) (CAHOURS, *Bl.* [2] **29**, 270). — Gelhe Prismen (aus Wasser). Wenig löslich in kochendem Wasser.

x-Nitro-3.4-dioxy-benzoesäure-äthylester, x-Nitro-protocatechusäure-äthylester $C_9H_9O_6N = (HO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Protocatechusäureäthylester (S. 396) beim Nitrieren in Essigester (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 59). — Nädelchen (aus Chloroform). F: 165°.

2.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-benzoesäure, 2.6-Dinitro-isovanillinsäure $C_8H_6O_8N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isovanillinsäure (S. 393) durch gelindes Erwärmen mit verd. Salpetersäure (MATTHIESSEN, FOSTER, *Soc.* **21**, 361; *J.* **1867**, 520; WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 720). Aus 2.6-Dinitro-veratrumsäure-methylester (S. 404) mit heißer verd. Kalilauge (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 719). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Soc.* **21**, 365, *J.* **1867**, 520; *M.* **31**, 720; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 504). F: 206° (Zers.); ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol. Gibt mit $FeCl_3$ eine hraunrote Fällung (W., K.). — Läßt sich durch Methylalkohol und HCl nicht verestern (W., K.). — $AgC_8H_5O_8N_2$. Krystallinisch (W., K.).

2.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2.6-Dinitro-veratrumsäure $C_9H_8O_8N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-veratrumsäure-methylester (S. 404) mit der berechneten Menge wäßr. Kalilauge hei 100° (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 723). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 194—195°. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, ziemlich schwer in heißem Benzol.

2.6-Dinitro-4-methoxy-3-acetoxy-benzoesäure, Acetyl-2.6-dinitro-isovanillinsäure $C_{10}H_8O_9N_2 = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-isovanillinsäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von sehr wenig konz. Schwefelsäure (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 722). — Krystallmehl (aus Benzol-Petroläther). F: 156° (Zers.).

2.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 2.6-Dinitro-isovanillinsäure-methylester $C_9H_8O_8N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2.6-Dinitro-isovanillinsäure (s. o.) mit Methyljodid (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 721). — Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser oder Benzol-Petroläther). F: 163—164°. Mäßig löslich in heißem Wasser. — Gibt eine hei 126—129° schmelzende Acetylverbindung.

2.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 2.6-Dinitro-veratrumsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_8N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-veratrumsäure-methylester (S. 403) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei 90° (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 718). Aus dem nicht rein erhaltenen Disilbersalz der 2.6-Dinitro-isovanillinsäure (S. 403) mit Methyljodid (W., K.). Aus Hemipinsäure-methylester-(1) (S. 545) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei 90° (W., K.). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol oder Benzol). F: 136—136,5°. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Methylalkohol. — Gibt mit heißer Kalilauge je nach den Bedingungen 2.6-Dinitro-isovanillinsäure oder 2.6-Dinitro-veratrumsäure (S. 403).

6. ***3.5-Dioxy-benzol-carbonsäure-(1), 3.5-Dioxy-benzoesäure, Resorcin-carbonsäure-(5), α-Resorcylsäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. Die vom Namen „α-Resorcylsäure" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Beim Schmelzen von 5-Brom-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1585) mit Kali (BÖTTINGER, *B.* **8**, 374; **9**, 180). Beim Schmelzen von Benzoesäure-disulfonsäure-(3.5) mit Kali (BARTH, SENHOFER, *A.* **159**, 222). Durch Schmelzen von Resoflavin (Syst. No. 2843) mit KOH (HERZIG, EPSTEIN, *M.* **29**, 663). — Prismen oder Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O; wird bei 100—105° wasserfrei (BA., SE.; BÖ.). Wasserfreie kreidige Nadeln (aus Eisessig) (HE., EP.). F: 225—227° (HOPFGARTNER, *M.* **14**, 698), 232—233° (BÖ.), 237—240° (HE., EP.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (BA., SE.; HE., EP.). α-Resorcylsäure gibt mit Eisenchlorid nach BA., SE. und nach BÖ. keine Färbung, nach HE., EP. eine sehr schnell verschwindende Violettfärbung. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,1\times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 251). — Bei der trocknen Destillation von α-Resorcylsäure entsteht Anthrachryson (Bd. VIII, S. 551) (BA., SE., *A.* **159**, 226; **164**, 109). α-Resorcylsäure entfärbt $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (HE., EP.). Bei der Oxydation mit Persulfat in konz. Schwefelsäure oder durch den elektrischen Strom in Schwefelsäure von 50° Bé entsteht Resoflavin (Bad. Anilin- und Sodaf. D. R. P. 85390; *Frdl.* **4**, 360; HERZIG, TSCHERNE, *M.* **25**, 609; HE., EP., *M.* **29**, 281, 661; vgl. *Schultz, Tab.* No. 771). Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entstehen zunächst Dichlor- und Trichlor-α-resorcylsäure und dann Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) (Bd. VII, S. 572) (ZINCKE, FUCHS, *B.* **25**, 2686). Versetzt man eine kalte wäßr. Lösung von α-Resorcylsäure mit 1 Mol.-Gew. kaltem Bromwasser, so wird 4-Brom-α-resorcylsäure gebildet (BA., SE., *A.* **164**, 115). Beim Verreiben von α-Resorcylsäure mit überschüssigem Brom erhält man Tribrom-α-resorcylsäure (BA., SE., *A.* **159**, 225). Beim Bromieren von α-Resorcylsäure in Eisessig mit 3 Mol.-Gew. Brom wird ebenfalls Tribrom-α-resorcylsäure gebildet (HE., *M.* **19**, 91). Erwärmt man α-Resorcylsäure mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 120—140°, so entsteht eine tiefrote Lösung, aus der Wasser Anthrachryson ausfällt (BA., SE., *A.* **159**, 222, 229; **164**, 109). Beim Eintragen von α-Resorcylsäure in die 20-fache Menge rauchender Schwefelsäure, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 569) (BAYER & Co., D. R. P. 65453; *Frdl.* **3**, 209). Auch durch Erhitzen mit 20 Tln. Schwefelsäure von 66° Bé auf 120°, Versetzen mit Borsäure, weiteres Erhitzen auf 250—270°, Eingießen in Wasser und Aufkochen entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 81481; *Frdl.* **4**, 273); ebenso beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Gegenwart von Mercurosulfat (BAY. & Co., D. R. P. 162035; *Frdl.* **8**, 258). α-Resorcylsäure zerfällt beim Schmelzen mit 8 Tln. Natron oberhalb 350° in CO_2 und Resorcin (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1258). Gibt beim Kochen mit HCl-haltigem Methylalkohol 3.5-Dioxy-benzoesäure-methylester (HE., EP., *M.* **29**, 668). Geschwindigkeit der Veresterung durch äthylalkoholische Salzsäure: KAILAN, *M.* **28**, 674. Mit Dimethylsulfat und KOH in wäßr.-alkoholischer Lösung erhält man 3.5-Dimethoxy-benzoesäure und deren Methylester (HE., EP., *M.* **29**, 665). Beim Erhitzen von α-Resorcylsäure mit Benzoesäure und konz. Schwefelsäure entstehen Anthrachryson und Xanthopurpurin (Bd. VIII, S. 448) (NOAH, *B.* **19**, 332; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, NOAH, *A.* **240**, 265). Beim Erhitzen mit Zimtsäure und konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 2538) (v. Ko., *B.* **20**, 3142). Über Azofarbstoffe aus 3.5-Dioxy-benzoesäure und diazotierten Aminocarbonsäuren vgl. BA. & Co., D. R. P. 60500; *Frdl.* **3**, 620. Über blaue Oxazinfarbstoffe aus 3.5-Dioxy-benzoesäure und Nitrosodialkylanilinen vgl. B. A. S. F., D. R. P. 57938; *Frdl.* **3**, 370.

$NaC_7H_5O_4 + H_2O$. Nadeln. Wird bei 105° wasserfrei (BA., SE.). — $Cu(C_7H_5O_4)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Blaugrüne Nädelchen. Wird bei 105° wasserfrei; ziemlich löslich in Wasser (BA., SE.). — $AgC_7H_5O_4 + H_2O$. Mikroskopische Täfelchen. Wird bei 105° wasserfrei; löslich in Wasser (BA., SE.). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Warzige Aggregate. Wird bei 110° noch nicht ganz wasserfrei (BA., SE.). — $Cd(C_7H_5O_4)_2 + 4^1/_2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Wird bei 105° wasserfrei (BA., SE.).

3.5-Dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläther-α-resorcylsäure $C_9H_{10}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Methylieren der 3.5-Dioxy-benzoesäure mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BÜLOW, RIESS, *B.* **35**, 3901). Aus 3.5-Dioxy-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Lösung mit Dimethylsulfat und KOH auf dem Wasserbade neben dem Methylester (HERZIG, EPSTEIN, *M.* **29**, 665). Der Methylester entsteht, wenn man die methylalkoholische Lösung der 3.5-Dioxy-benzoesäure mit KOH und CH_3I am Rückflußkühler erhitzt; er wird nach Trennung von unvollständig methylierten Produkten mit Kalilauge verseift (TIEMANN, STRENG, *B.* **14**, 2004; H. MEYER, *M.* **8**, 429). 3.5-Dimethoxy-benzoesäure entsteht ferner bei der Oxydation von Orcindimethyläther (Bd. VI, S. 886) mit $KMnO_4$ in heißer wäßr. Lösung (T., ST.; RICHTER, *C.* **1907** I, 1742). Durch Oxydation von 3.5-Dimethoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 925) in alkal. Flüssigkeit mit $KMnO_4$ (RICH.). — Nadeln (aus heißem Wasser oder aus Alkohol). F: 175—176° (T., ST.), 176° (H. M.), 180—181° (B., RIESS), 182° (RICH.), 185—186° (nach Erweichen bei 182°) (HE., EP.). Sublimiert unzersetzt in Nadeln (H. M.; B., RIESS). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T., ST.). — Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entsteht Resorcindimethyläther (H. M.). — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich (T., ST.). — $AgC_9H_9O_4$. Krystallinischer Niederschlag (T., ST.). — Das Zink-, Blei- und Kupfersalz sind ebenfalls krystallinische Niederschläge (T., ST.).

3.5-Diäthoxy-benzoesäure, Diäthyläther-α-resorcylsäure $C_{11}H_{14}O_4$ = $(C_2H_5 \cdot O)_2 C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dioxy-benzoesäure-äthylester mit Kali, Äthyljodid und Alkohol auf 130° entsteht der Äthylester; man verseift ihn mit Kalilauge (BARTH, SENHOFER, *A.* **164**, 121). — Prismen (aus Wasser). F: 87—88° (BA., SE.). — Zerfällt beim Destillieren mit Kalk in CO_2 und Resorcindiäthyläther (BARTH, *B.* **11**, 1569). — $Ba(C_{11}H_{13}O_4)_2$ (bei 120°) (BA., SE.).

3.5-Dioxy-benzoesäure-methylester, α-Resorcylsäure-methylester $C_8H_8O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 3.5-Dioxy-benzoesäure mit 1 bis 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (HERZIG, EPSTEIN, *M.* **29**, 668). Durch Einw. von Methylalkohol auf das aus $SOCl_2$ und α-Resorcylsäure entstehende sirupöse Chlorid (H. MEYER, *M.* **22**, 431; H., E.). — Blättchen (aus Wasser oder aus Benzol). F: 163—165°; sehr wenig löslich in Benzol (H., E.). Riecht resorcinähnlich (H. M.).

3-Oxy-5-methoxy-benzoesäure-methylester, Monomethyläther-α-resorcylsäure-methylester $C_9H_{10}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 3.5-Dimethoxy-benzoesäure und ihrem Methylester, wenn man auf 3.5-Dioxy-benzoesäure in methylalkoholischer Lösung CH_3I und KOH einwirken läßt (H. MEYER, *M.* **8**, 430). — Dickflüssig. Siedet unter Zersetzung bei 315°.

3.5-Dimethoxy-benzoesäure-methylester, Dimethyläther-α-resorcylsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von CH_3I und KOH auf 3.5-Dioxy-benzoesäure in methylalkoholischer Lösung (H. MEYER, *M.* **8**, 429). Aus 3.5-Dioxy-benzoesäure in wäßr.-alkoh. Lösung mit Dimethylsulfat und KOH, neben 3.5-Dimethoxy-benzoesäure (HERZIG, EPSTEIN, *M.* **29**, 665). Durch Kochen der absol.-methylalkoholischen Lösung der 3.5-Dimethoxy-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure (BÜLOW, RIESS, *B.* **35**, 3902). — Vierseitige Säulen (aus Alkohol durch Wasser). F: 42—44° (H., E.), 41° (B., R.). Kp: 298° (H. M.); $Kp_{12,5}$: 157° (H., E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (B., R.).

3.5-Dioxy-benzoesäure-äthylester, α-Resorcylsäure-äthylester $C_9H_{10}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von 3.5-Dioxy-benzoesäure in Alkohol (BARTH, SENHOFER, *A.* **159**, 225). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmilzt unterhalb 100°.

3.5-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester, Dimethyläther-α-resorcylsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dioxy-benzoesäure-äthylester mit CH_3I und ca. 20%iger alkoh. Kalilauge beim Kochen auf dem Wasserbade (FRITSCH, *A.* **296**, 350). Aus 3.5-Dioxy-benzoesäure-äthylester, Dimethylsulfat und Kalilauge (v. KOSTANECKI, WEINSTOCK, *B.* **35**, 2885 Anm.). — F: 26—27° (F.). Kp: 285° (v. K., W.); Kp_{50}: 199—200° (F.).

3.5-Diäthoxy-benzoesäure-äthylester, Diäthyläther-α-resorcylsäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_4$ = $(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dioxy-benzoesäure-äthylester und den berechneten Mengen von C_2H_5Br und 20%iger alkoh. Kalilauge beim Kochen auf dem Wasserbade (FRITSCH, *A.* **296**, 350). Eine weitere Bildung siehe im Artikel 3.5-Diäthoxy-benzoesäure (s. o.) — F: 19—20°. Kp_{50}: 212°.

3.5-Dioxy-benzoesäure-acetonylester, α-Resorcylsäure-acetonylester $C_{10}H_{10}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3.5-dioxy-benzoesaurem Natrium mit Chloraceton in alkoh. Lösung (FRITSCH, D. R. P. 73700; *Frdl.* **3**, 970). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 97°, wasserfrei bei 134°.

3.5-Diäthoxy-benzoesäure-acetonylester, Diäthyläther-α-resorcylsäure-acetonylester $C_{14}H_{18}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. F: 65° (FRITSCH, D. R. P 73700; *Frdl.* **3**, 970).

3.5-Dioxy-benzoesäure-phenacylester, α-Resorcylsäure-phenacylester $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 3.5-dioxy-benzoesaurem Natrium mit ω-Chlor-acetophenon in Alkohol (FRITSCH, D. R. P. 73700; *Frdl.* **3**, 970). — F: 206°.

3.5-Dimethoxy-benzoylchlorid, Dimethyläther-α-resorcylsäure-chlorid $C_9H_9O_3Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot COCl$. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-benzoesäure in CS_2-Lösung mit PCl_5; wurde nicht rein dargestellt (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **41**, 1329). — Liefert mit Cumaran bei Gegenwart von $AlCl_3$ 5-[3.5-Dimethoxy-benzoyl]-cumaran $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}O—CH_2\\ —CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 2535).

2.4- oder 2.6-Dichlor-3.5-dioxy-benzoesäure, 2.4- oder 2.6-Dichlor-α-resorcylsäure $C_7H_4O_4Cl_2 = (HO)_2C_6HCl_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 2.4.6-Trichlor-3.5-dioxy-benzoesäure beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 3.5-Dioxy-benzoesäure; man trennt die Säuren in Form ihrer Diacetate (ZINCKE, FUCHS, *B.* **25**, 2687). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 202°. Wenig löslich in Benzin und in Salzsäure, sonst leicht löslich.

Diacetat $C_{11}H_8O_6Cl_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6HCl_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 179° (Z., F., *B.* **25**, 2688). — Das Natriumsalz ist leicht löslich.

2.4.6-Trichlor-3.5-dioxy-benzoesäure, Trichlor-α-resorcylsäure $C_7H_3O_4Cl_3 = (HO)_2C_6Cl_3\cdot CO_2H$. *B.* s. oben bei der 2.4- oder 2.6-Dichlor-3.5-dioxy-benzoesäure (Z., F., *B.* **25**, 2688). — Feine Nadeln (aus Benzol-Benzin). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Der Methylester ist flüssig.

Diacetat $C_{11}H_7O_6Cl_3 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6Cl_3\cdot CO_2H$. Feine Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 207° (Z., F., *B.* **25**, 2688).

Diacetat des Methylesters $C_{12}H_9O_6Cl_3 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6Cl_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Diacetats und CH_3I (Z., F., *B.* **25**, 2688). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116°.

4-Brom-3.5-dioxy-benzoesäure, 4-Brom-α-resorcylsäure $C_7H_5O_4Br = (HO)_2C_6H_2Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 3.5-Dioxy-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. kaltem Bromwasser (BARTH, SENHOFER, *A.* **164**, 115). — Lange Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei. F: 253°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit intensiv roter Farbe. Gibt beim Schmelzen mit Kali Gallussäure. — Wird von Eisenchlorid gelbbräunlich gefärbt. — $Ag_2C_7H_3O_4Br$. Gelblicher amorpher Niederschlag. — $Cu(C_7H_4O_4Br)_2 + 8H_2O$. Hellgrüne mikroskopische Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem.

2.4.6-Tribrom-3.5-dioxy-benzoesäure, Tribrom-α-resorcylsäure $C_7H_3O_4Br_3 = (HO)_2C_6Br_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verreiben von α-Resorcylsäure mit überschüssigem Brom (BARTH, SENHOFER, *A.* **159**, 225). Aus α-Resorcylsäure und Brom in Eisessig (HERZIG, *M.* **19**, 91). — Große Tafeln (aus Wasser). F: 187—189° (H.), 183°; leicht löslich in heißem Wasser (B., S.). — Liefert bei 3-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure 3.5-Dioxy-benzoesäure zurück (H.).

4-Nitro-3.5-dimethoxy-benzoesäure, Dimethyläther-4-nitro-α-resorcylsäure $C_9H_9O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dimethoxy-benzoesäure mit 4fach verdünnter Salpetersäure, ohne zu kochen (MEYER, *M.* **6**, 430). Beim Behandeln einer Lösung von 3.5-Dimethoxy-benzoesäure in Eisessig mit HNO_3, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist (M.). — Gelbe Nadeln (aus Wasser), große gelbe Prismen (aus Alkohol und Eisessig). Monoklin prismatisch (SANSONI, *Z. Kr.* **20**, 593; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 505). F: 225°; sublimiert in Nadeln unter teilweiser Zersetzung; schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig (M.). — $AgC_9H_8O_6N$. Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem (M.). — $Cu(C_9H_8O_6N)_2 + 2^1/_2H_2O$. Feine blasse Nadeln. Schwer löslich in Wasser (M.). — $Pb(C_9H_8O_6N)_2$. Gelbe, sternförmig verwachsene Prismen. Schwer löslich in Wasser (M.).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-3.5-dimethoxy-benzoesäure mit alkoh. Salzsäure (EINHORN, PFYL, *A.* **311**, 62). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 130°.

7. Über eine für ***Dioxybenzoesäure*** $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ gehaltene Verbindung, welche bei der Einw. von NO_2 auf Toluol erhalten wurde, vgl. LEEDS, *B.* **14**, 482.

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_4$.

1. ***2.5-Dioxy-phenylessigsäure, 2.5-Dioxy-a-toluylsäure, Homogentisinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CO_2H$, OH, HO (Strukturformel)

Vorkommen in Pflanzen. Zur Frage des Vorkommens in jungen Keimpflänzchen von Lupinus albus vgl.: BERTEL, *Ber. Dtsch. Botan. Ges.* **20**, 454; *C.* **1903** I, 178; E. SCHULZE, CASTORO, *H.* **48**, 396; CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. III [Jena 1921], S. 122ff.

Vorkommen und Bildung im menschlichen Organismus. Homogentisinsäure findet sich im Menschenharn bei Alkaptonurie (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 241). Aus Alkaptonharn dargestellte Homogentisinsäure wurde zuerst, in noch unreinem Zustande, als „Glykosursäure" von MARSHALL (*B.* **21** Ref., 259; *Ar.* **225**, 593; vgl. WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 233, 256; EMBDEN, *H.* **18**, 306) beschrieben, darauf als Uroleucinsäure von KIRK (*Journal of Anatomy and Physiology* **23** [1889], 73; *British Medical Journal* **1889** II, 1149; vgl. GARROD, HURTLEY, *Journ. of Physiol.* **36**, 137; *C.* **1908** I, 550). Folgende Verbindungen steigern, einem Alkaptonuriker einverleibt, die Ausscheidung an Homogentisinsäure bezw. gehen in Homogentisinsäure über: Tyrosin (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 266; EMBDEN, *H.* **18**, 314; MITTELBACH, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **71**, 59; *C.* **1901** II, 1213), Phenylalanin (α-Amino-β-phenyl-propionsäure), und zwar die linksdrehende Form mehr als die inaktive (FALTA, LANGSTEIN, *H.* **37**, 515, 516), α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (NEUBAUER, FALTA, *H.* **42**, 88; NEUBAUER, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **95**, 228, 256; *C.* **1909** II, 50), β-[2.5-Dioxy-phenyl]-milchsäure (NEUBAUER, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **95**, 250, 256), Phenylbrenztraubensäure (NEUBAUER, FALTA), 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure und 2.5-Dioxy-phenylbrenztraubensäure (NEUBAUER, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **95**, 229, 249, 256; *C.* **1909** II, 50), ferner die Dipeptide inakt. Phenylalanyl-glycin, inakt. Phenylalanyl-alanin, inakt. Glycyl-phenylalanin, inakt. Alanyl-phenylalanin, inakt. Leucyl-phenylalanin und Glycyl-l-tyrosin (ABDERHALDEN, BLOCH, RONA, *H.* **52**, 439). Die Menge der bei Alkaptonurie täglich ausgeschiedenen Menge beträgt zwischen 3 und 17 g; Näheres s. z. B. bei NEUBERG, in OPPENHEIMERS Handbuch d. Biochemie d. Menschen u. d. Tiere, IV 2 [Jena 1910], S. 356. — Homogentisinsäure tritt bei Alkaptonurie auch im Serum auf (ABD., FALTA, *H.* **39**, 143). Chemismus der Entstehung von Homogentisinsäure aus Aminosäuren im Organismus: NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 389; NEUBAUER, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **95**, 225ff. Vorstellungen über Abstammung der Homogentisinsäure und ihre Bildungsstätte im Organismus: EMBDEN, *H.* **18**, 314; LANGSTEIN, MEYER, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **78** [1903], 179; ABDERHALDEN, BLOCH, RONA, *H.* **52**, 440; E. FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **11**, 304. Nach NEUBAUER, FALTA (*H.* **42**, 91) ist Homogentisinsäure ein Zwischenprodukt auch im normalen menschlichen Eiweiß-Stoffwechsel. Polemik und Literatur hierzu: NEUBAUER, in ABDERHALDENS Biochem. Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 374ff.; GARROD, Inborn errors of metabolism [Oxford Medical Publications, London 1923], S. 65ff.; NEUBAUER, in ABDERHALDENS Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. IV, Tl. 9, S. 671ff. [Berlin-Wien 1925].

Chemische Bildungen. Aus der entsprechenden Dimethyläthersäure (S. 408) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor beim Kochen (BAUMANN, FRÄNKEL, *H.* **20**, 224) oder Erhitzen auf 150° im Druckrohr (OSBORNE, *Journ. of Physiol.* **29**, XIV; *J. Th.* **1904**, 106). Aus 2.5-Dioxy-mandelsäure (S. 493) oder 2.5-Dioxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1432) beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 395).

Darstellung. Der Harn eines Alkaptonurikers wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Man verdunstet die äther. Auszüge, löst den Rückstand in kochendem Wasser und fällt durch Bleizucker erst Beimengungen und dann homogentisinsaures Blei, das man durch H_2S zerlegt (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 241). Um die freie Säure aus dem Bleisalz durch H_2S zu gewinnen, suspendiert man das Bleisalz in Äther (ORTON, GARROD, *Journ. of Physiol.* **27**, 93; *J. Th.* **1901**, 826). — Gewinnung aus Alkaptonharn durch Überführung in den Äthylester: E. MEYER, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **70**, 456; *C.* **1902** I, 364; LANGSTEIN, E. M., *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **78**, 174.

Physikalische Eigenschaften, chemisches und biochemisches Verhalten. Prismen mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser); verliert das Krystallwasser schon über Schwefelsäure; krystallisiert (aus Alkohol + siedendem Chloroform) wasserfrei in Blättchen (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 243, 244). F: 146,5—147° (Wo., BAU.), 148° (E. MEYER, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **70**, 453), 152° (ORTON, GARROD), 152—154° (ADLER, *Bio. Z.* **21**, 7). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol, auch in der Wärme (Wo., BAU.). — Die wasserfreie Säure verliert beim Erhitzen Wasser und geht in ihr Lacton (Syst. No. 2510) über (Wo., BAU.). Reine wäßr. Lösungen sind beim Stehen unverändert haltbar (ADLER); sie färben sich auf Zusatz von Alkalien, Alkalicarbonat oder NH_3 grün bis schwarz (Wo., BAU.; ADLER). Beim Erwärmen von Homogentisinsäure mit verd. Salpetersäure erfolgt keine Nitrierung, sondern Oxydation (Wo., BAU.). Silbersalze werden von Homogentisinsäure, besonders in

ammoniakalischer Lösung, rasch reduziert; FEHLINGsche Lösung wird langsam schon in der Kälte reduziert (Wo., BAU.). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Gentisinsäure und Hydrochinon (Wo., BAU.). — Homogentisinsäure ist ungiftig (LIKHATSCHEFF, *H.* **21**, 440). Gibt in der künstlich durchbluteten Leber Anlaß zur Entstehung von Aceton (EMBDEN, SALOMON, SCHMIDT, *B. Ph. P.* **8**, 152). Normale Menschen verbrennen die Homogentisinsäure innerhalb gewisser Grenzen völlig (EMBDEN, *H.* **18**, 328); Alkaptonuriker dagegen scheiden sie als solche [nicht mit Schwefelsäure verbunden (E. MEYER, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **70**, 462; *C.* **1902** I, 364)] wieder aus (EMBDEN, *H.* **18**, 326; FALTA, LANGSTEIN, zit. von NEUBAUER, FALTA, *H.* **42**, 91; N., F., *H.* **42**, 92). Über das Schicksal der Homogentisinsäure im menschlichen Organismus vgl. auch: WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 282; E., *H.* **18**, 328; GRUTTERINK, VAN DER BERGH, *Nederl. Tijdschr. voor Geneeskunde* **1907** II B, 1127; GR., *C.* **1908** II, 1459.

Analytisches. Verdünntes Eisenchlorid bewirkt eine rasch verschwindende Blaufärbung (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 240, 244). Beim Benetzen fester Homogentisinsäure oder des Bleisalzes mit konz. Lauge an der Luft tritt eine dunkelgrüne Färbung auf, die später in Braun übergeht (HUPPERT, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **64**, 133; *Fr.* **38**, 396). Eine methylalkoholische Lösung der Säure nimmt, in dünner Schicht mit Natriummethylatlösung in Berührung, eine blaue Färbung an (HUPPERT). Vorschriften zur quantitativen Bestimmung im Harn durch volumetrische Messung des reduzierten Silbernitrats geben BAUMANN (*H.* **16**, 270; vgl. hierzu GARROD, HURTLEY, *Journ. of Physiol.* **33**, 206; *C.* **1906** I, 262) und DENIGÈS (*Journal de Pharmacie et de Chimie* [6] **5**, 53; *C.* **1897** I, 338).

Bleisalz. $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln oder Prismen. F: 214—215°; löst sich bei 20° in 675 Tln. Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 246).

2.5-Dimethoxy-phenylessigsäure, Dimethylätherhomogentisinsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Homogentisinsäure mit methylalkoholischem Kali und CH_3I auf 130° und Erwärmen des gebildeten Dimethylätherhomogentisinsäuremethylesters mit Kalilauge (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 248). Durch Erhitzen von Hydrochinondimethyläther mit Chloressigester und $AlCl_3$ in CS_2, Zersetzen des Produktes mit Eiswasser und mit Salzsäure und Verseifen des erhaltenen Esters mit siedender konz. wäßr. Kalilauge (OSBORNE, *Journ. of Physiol.* **29**, XIII; *J. Th.* **1904**, 106). Das (nicht in reinem Zustand beschriebene) Nitril entsteht aus 1^1-Chlor-2.5-dimethoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 875) mit KCN in wäßrig-alkoholischer Lösung; man verseift das Nitril mit alkoh. Kali (BAUMANN, FRÄNKEL, *H.* **20**, 221). — Nadeln und Blättchen. F: 124,5°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, siedendem Wasser (W., B.). — Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung führt zu Dimethyläthergentisinsäure (S. 386) (HUPPERT, *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **64** [1899], 137).

2.5-Dibenzoyloxy-phenylessigsäure, Dibenzoylhomogentisinsäure $C_{22}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt 0,5 g O.O-Dibenzoyl-homogentisinsäure-amid (s. u.) zu 5 ccm Salpetersäure (D: 1,4), welche mit etwas $NaNO_2$ versetzt wurde, erwärmt vorsichtig 1 Minute auf dem Wasserbade bis zur Lösung und gießt dann sofort auf ca. 30 g Eis (ORTON, GARROD, *Journ. of Physiol.* **27**, 92; *J. Th.* **1901**, 826). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

2.5-Dimethoxy-phenylessigsäure-methylester, Dimethylätherhomogentisinsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. bei Dimethylätherhomogentisinsäure. — Tafeln (aus Wasser). F: 45°; leicht löslich in Alkohol und Äther (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 249).

2.5-Dioxy-phenylessigsäure-äthylester, Homogentisinsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die gekühlte alkoh. Lösung der Säure (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 247). — Prismen (aus Wasser). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol.

2.5-Dibenzoyloxy-phenylessigsäure-amid, O.O-Dibenzoyl-homogentisinsäure-amid $C_{22}H_{17}O_5N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Alkaptonharn durch Behandlung mit Benzoylchlorid + Alkali (ORTON, GARROD, *Journ. of Physiol.* **27**, 89; *J. Th.* **1901**, 826). Durch Benzoylierung von Homogentisinsäure in ammoniakalischer Lösung (O., G.). — Farblose Nadeln. F: 204°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und Äther, leicht in kaltem Eisessig. — Wird von kochender konz. Salzsäure kaum verändert, von alkoh. Salzsäure in Benzoesäureester und Homogentisinsäureester gespalten.

x-Nitro-2.5-dimethoxy-phenylessigsäure, Dimethyläther-eso-nitro-homogentisinsäure $C_{10}H_{11}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von Dimethylätherhomogentisinsäure (WOLKOW, BAUMANN, *H.* **15**, 250). — Nadeln. F: 204°.

2. ***3.4-Dioxy-phenylessigsäure, 3.4-Dioxy-α-toluylsäure, Homoprotocatechusäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Homovanillinsäure (s. u.) mit 20 Tln. Salzsäure (D: 1,10) und 25—30 Tln. Wasser auf 170—180° (TIEMANN, NAGAI, *B.* **10**, 207). Aus 3.4-Dimethoxy-mandelsäure-nitril (S. 494) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) (PICTET, GAMS, *B.* **42**, 2949). — Nadeln (aus Benzol). F: 127° (T., N.), 127—128° (P., G.). Ungemein löslich in Wasser, Alkohol, Äther, fast unlöslich in kaltem hochsiedendem Benzol (T., N.). Gibt mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung blau und dann rotviolett wird (T., N.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (T., N.). Geht bei längerem Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure über (T., N.). Das Calciumsalz liefert beim Destillieren mit Kalkhydrat Homobrenzcatechin (T., N.).

$CH_2 \cdot CO_2H$ / -OH / OH

4-Oxy-3-methoxy-phenylessigsäure, Homovanillinsäure $C_9H_{10}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der Acetylhomovanillinsäure (s. u.) mit Natronlauge (TIEMANN, NAGAI, *B.* **10**, 204). Man kocht das Azlacton der 3-Methoxy-4-acetoxy-α-benzamino-zimtsäure $(CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH{:}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO \cdot O}{\diagdown N{=}C \cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4300) (vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 267) mit Natronlauge in einer Wasserstoffatmosphäre und gibt zu der erkalteten Lösung erst Eisessig und dann H_2O_2 (MAUTHNER, *A.* **370**, 373). — Prismen (aus Wasser oder Benzol). F: 142—143° (T., N.; M.). 1 g Säure löst sich bei 14° in 145—150 Tln. Wasser, bei 75—80° in 5,3—5,5 Tln.; leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem Benzol (T., N.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grau gefärbt (T., N.). — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (T., N.). Das Calciumsalz gibt beim Destillieren mit Calciumhydroxyd Kreosol (Bd. VI, S. 878) (T., N.). Homovanillinsäure gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 170—180° Methylchlorid und Homoprotocatechusäure (T., N.). Beim Erhitzen mit HI wird Methyljodid gebildet; der größte Teil der entstehenden Homoprotocatechusäure verharzt aber dabei (T., N.).

3.4-Dimethoxy-phenylessigsäure, Homoveratrumsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Homoprotocatechusäure in Methylalkohol mit 3 Mol. CH_3I und 3 Mol. KOH und verseift den gebildeten Methylester durch Kali (PICTET, GAMS, *B.* **42**, 2949). Entsteht entsprechend aus Homovanillinsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **11**, 143). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus siedendem Wasser), die bei 80° (PICTET, FINKELSTEIN, *B.* **42**, 1984; *C.* **1910** I, 1621) bezw. 82° (P., G.) schmelzen. Das Hydrat wird über H_2SO_4 wasserfrei (T., M.; P., F.); schmilzt dann bei 98° (P., F.), 98—99° (T., M.; P., G.). Die wasserfreie Substanz krystallisiert aus Benzol + Petroläther (P., G.) und ist ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (T., M.).

3-Methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure, Acetylhomovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Zufügen einer auf 35—40° erwärmten Lösung von 50 Tln. $KMnO_4$ in 2000 Tln. Wasser zu einer Auflösung von 15 Tln. Eugenolacetat (Bd. VI, S. 965) in 21 Tln. Eisessig entstehen Acetvanillinsäure und Acethomovanillinsäure; diese ist in Wasser leichter löslich als jene (TIEMANN, NAGAI, *B.* **10**, 202). — Prismen. F: 140°; 1 g löst sich in 650—700 ccm Wasser bei 14°, in 40 ccm bei 75—80°, in 11—12 ccm bei 95—100°; leicht löslich in Alkohol und Äther (T., N.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Essigsäure und ein in kalten Alkalien unlösliches Anhydrid (T., N.). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit K_2CrO_4 entsteht Vanillinacetat (Bd. VIII, S. 258) (MEISSNER, D. R. P. 17107; *Frdl.* **1**, 584). Wird von $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung bei 60—70° zu Acetylvanillinsäure und wenig Vanillinacetat oxydiert (T., N.). Acetylhomovanillinsäure geht bei längerem Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure über (T., N.).

3.4-Diacetoxy-phenylessigsäure, Diacetylhomoprotocatechusäure $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Homoprotocatechusäure mit Essigsäureanhydrid (NAGAI, *B.* **11**, 658). — Mikroskopische Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 89° bis 90°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther.

3.4-Dimethoxy-phenylessigsäure-chlorid, Homoveratroylchlorid $C_{10}H_{11}O_3Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der entwässerten Säure in trocknem Chloroform und PCl_5 (PICTET, FINKELSTEIN, *C. r.* **148**, 926; *B.* **42**, 1985; *C.* **1910** I, 1621). — Geht bei ca. 240° und 25 mm Druck als hellgelbe Flüssigkeit unter Zersetzung über.

3.4-Dimethoxy-phenacethydroxamsäure $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus Nitromethyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton (Bd. VIII, S. 282) und $NH_2 \cdot OH$ in alkal. Lösung (RIMINI, *G.* **34** II, 289). — Blättchen. F: 137° (Zers.). Färbt sich mit $FeCl_3$ violett, gibt mit Kupferacetat einen grünen Niederschlag.

3. ***3.5-Dioxy-phenylessigsäure, 3.5-Dioxy-α-toluylsäure, Orcin-ω-carbonsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen des Triäthylesters der 3.5-Dioxy-2.4-dicarboxy-phenylessigsäure mit Kali und wenig Wasser (CORNELIUS, v. PECHMANN, *B.* **19**, 1449; vgl. v. P., WOLMANN, *B.* **31**, 2016). — Wird beim Eindampfen der wäßr. Lösung zum Sirup in Form von Tafeln und Nadeln mit 1 Mol. H_2O (C., v. P.) erhalten, die bei 54° schmelzen, beim Eindampfen bis zur Trockne jedoch in Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128° (v. P., W.). 3.5-Dioxy-phenylessigsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ (C., v. P.). — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (C., v. P.). Reduziert FEHLINGsche und ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen (C., v. P.). Die alkal. Lösung rötet sich an der Luft (C., v. P.). Das Silbersalz zerfällt in der Hitze unter Abspaltung von Orcin (C., v. P.). — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei (C., v. P.).

$CH_2 \cdot CO_2H$ / HO-⬡-OH

4. ***2.α-Dioxy-phenylessigsäure, 2-Oxy-phenylglykolsäure, 2.α-Dioxy-α-toluylsäure, 2-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Inakt. 2-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt eine gewogene Menge KCN mit Äther, gibt Salicylaldehyd hinzu und setzt unter Kühlen allmählich die entsprechende Menge rauchender Salzsäure hinzu; die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in konz. Salzsäure eingetragen, die Lösung nach einem Tage mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt (PLÖCHL, *B.* **14**, 1317). Entsteht auch beim Behandeln von 2-Oxy-phenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam (BAEYER, FRITSCH, *B.* **17**, 974). — Sirup. — Liefert beim Abdampfen mit Salzsäure ein krystallinisches Lacton (Syst. No. 2510) (P.). Wird von HI zu 2-Oxy-phenylessigsäure reduziert (B., F.).

Inakt. α-Oxy-2-methoxy-phenylessigsäure-nitril, inakt. 2-Methoxy-mandelsäure-nitril $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Aus Salicylaldehydmethyläther (Bd. VIII, S. 43), gelöst in Äther, KCN und rauchender Salzsäure (VOSWINCKEL, *B.* **15**, 2025). Besser durch Einw. von KCN-Lösung auf die Disulfitverbindung des Salicylaldehydmethyläthers (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 828). — Körnige Krystalle (aus wenig siedendem Benzol). F: 71°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser (V.). — Liefert beim Kochen mit der 8-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 2-Oxy-phenylessigsäure; mit der 4-fachen Menge entsteht 2-Methoxy-phenylessigsäure (Cz., v. K., L.). Verbindet sich mit alkoh. Ammoniak bei 70° zu 2.2′-Dimethoxy-α.α′-dicyan-dibenzylamin (Syst. No. 1911) und mit Anilin in Alkohol bei 100° zu α-Anilino-2-methoxy-phenylessigsäure-nitril (Syst. No. 1911).

Inakt. 2-Methoxy-α-benzoyloxy-phenylessigsäure-nitril, inakt. O-Benzoyl-2-methoxy-mandelsäure-nitril $C_{16}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Salicylaldehydmethyläther und Benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1405). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88°.

b) ***Derivate, von denen es ungewiß ist, ob sie der inaktiven oder einer aktiven 2-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ ***zugehören.***

Helicin-cyanhydrin $C_{14}H_{17}O_7N = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$, **Tetraacetyl-helicin-cyanhydrin** $C_{22}H_{25}O_{11}N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_7O \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$ und das entsprechende **Amid** $C_{22}H_{27}O_{12}N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_7O \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ s. bei Helicin, Syst. No. 4776.

5. ***4.α-Dioxy-phenylessigsäure, 4-Oxy-phenylglykolsäure, 4.α-Dioxy-α-toluylsäure, 4-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) ***Inakt. 4-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd durch Überführung in das Cyanhydrin und Verseifung desselben (HENRY, *Chem. N.* **85**, 301). Beim Erwärmen von Dhurrinsäure (Syst. No. 4776) mit verd. Salzsäure (unter Racemisierung?) (H.).

Inakt. α-Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure, inakt. 4-Methoxy-mandelsäure $C_9H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-mandelsäure-äthylester oder dem entsprechenden Amid mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (E. KNORR, *B.* **37**, 3174). Durch Verseifung von 4-Methoxy-mandelsäure-nitril mit Salzsäure (TIEMANN, KÖHLER, *B.* **14**, 1976). — *Darst.* Man stellt aus 4-Methoxy-mandelsäure-nitril den salzsauren Iminoäther dar, zersetzt ihn mit Wasser und verseift den abgeschiedenen Ester (E. KNORR, *B.* **37**, 3173). — Eisartige Gebilde kleiner Nadeln (aus Äther), Blättchen (aus Äther + Ligroin oder aus Wasser). Monoklin prismatisch (ZAMBONINI, *Z. Kr.* **40**, 272). F: 108—109° (E. KN.). D^{16}: 1,397 (Z.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und in heißem Wasser (T., Kö.). Läßt sich mit Hilfe von Cinchonin in die optischen Komponenten zerlegen (E. KN.). Wird bei langem Erhitzen mit Brucin oder Strychnin auf 150—160° in geringem Betrage

aktiviert unter Bildung von rechtsdrehender Säure (MARCKWALD, PAUL, *B.* **39**, 3654). — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure allmählich rot (E. KN.). — $Cu(C_9H_9O_4)_2$. Amorpher grüner Niederschlag (T., Kö.). — $AgC_9H_9O_4$. Weißer amorpher Niederschlag, der sich beim Trocknen bräunt (T., Kö.).

Inakt. α-Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure-äthylester, inakt. 4-Methoxy-mandelsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man stellt aus Anisaldehydcyanhydrin (s. u.) in Alkohol + Äther und HCl den salzsauren Iminoäthyläther dar und zersetzt diesen durch Stehenlassen mit Wasser (E. KNORR, *B.* **37**, 3173). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 47—48°.

Inakt. α-Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure-amid, inakt. 4-Methoxy-mandelsäure-amid $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Stehen des Anisaldehydcyanhydrins mit rauchender Salzsäure in der Kälte (TIEMANN, KÖHLER, *B.* **14**, 1977). Entsteht auch aus Anisaldehydcyanhydrin in Äther durch Einw. von HCl bei Anwesenheit von Feuchtigkeit (MC COMBIE, PARRY, *Soc.* **95**, 585; vgl. MINOVICI, *B.* **29**, 2099, 2101). Entsteht in kleiner Menge, neben dem entsprechenden Äthylester, bei der Zersetzung des aus Anisaldehydcyanhydrin in Alkohol + Äther und HCl gewonnenen salzsauren Iminoäthyläthers mit Wasser (E. KNORR, *B.* **37**, 3174). — Blättchen (aus heißem Wasser + Alkohol). F: 159° (T., Kö.), 163—164° (E. KN.). Unlöslich in kaltem Wasser, Gasolin und Äther, löslich in Alkohol (E. KN.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge zu 4-Methoxymandelsäure verseift (E. KN.).

Benzalderivat $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Anisaldehydcyanhydrin, Benzaldehyd und HCl in absol. Äther (MINOVICI, *B.* **29**, 2100). — F: 183°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in warmem Alkohol.

Inakt. α-Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril, inakt. 4-Methoxy-mandelsäure-nitril, Anisaldehydcyanhydrin $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Entsteht aus Anisaldehyd beim Erwärmen mit wäßr. Blausäure (ERLENMEYER, SCHÄUFFELEN, *Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss.* **7** [1877], 273), schließlich auf 125° (TIEMANN, KÖHLER, *B.* **14**, 1976) oder beim Behandeln mit KCN + Salzsäure (E. KNORR, *B.* **37**, 3173) oder beim Behandeln der Disulfitverbindung mit KCN (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 831). — *Darst.* Man fügt unterhalb 10° zu 50 g Anisaldehyd 30 g gepulvertes KCN und 33 g Salzsäure (D: 1,185) abwechselnd in kleinen Portionen, wobei die Temp. nicht über 10° steigen darf (MC COMBIE, PARRY, *Soc.* **95**, 586). — Krystalle (aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther). F: 67° (MC C., P.), 66—67° (E. KN.), 63° (E., SCH.; T., Kö.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Gasolin und Wasser (E. KN.). Ist nur bei Ausschluß der Feuchtigkeit haltbar (E. KN.). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 4-Oxy-phenylessigsäure (Cz., v. K., L.). Beim Eintragen von Anisaldehydcyanhydrin in mit Kältegemisch gekühlte äther. Salzsäurelösung unter Ausschluß von Wasser entstehen 3-Oxo-2.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin-dihydrid-(3.4) (Syst. No. 3636), sowie eine Verbindung der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_3N$ (gelbliche Nadeln aus Methylalkohol; F: 156°; sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester) (MC C., P.). Gibt mit rauchender Salzsäure in der Kälte das 4-Methoxy-mandelsäure-amid und daneben viel Harz (T., Kö.). Reagiert mit alkoh. Ammoniak bei 60—80° unter Bildung von 4-Methoxy-α-amino-phenylessigsäure-nitril (Syst. No. 1911) (T., Kö.). Beim Einleiten von HCl in eine absol.-äther. Lösung von Anisaldehyd und Anisaldehydcyanhydrin entsteht 2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-oxazol (Syst. No. 4253) (MINOVICI, *B.* **29**, 2100; MC C., P.).

Inakt. 4-Methoxy-α-benzoyloxy-phenylessigsäure-nitril, inakt. O-Benzoyl-4-methoxy-mandelsäure-nitril $C_{16}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Anisaldehyd und Benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **95**, 1405). Aus Anisaldehydcyanhydrin und Benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. Kalilauge (F., D.). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 66—67°.

Inakt. 4-Methoxy-α-[3-nitro-benzoyloxy]-phenylessigsäure-nitril, inakt. O-[3-Nitro-benzoyl]-4-methoxy-mandelsäure-nitril $C_{16}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus Anisaldehyd und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (F., D., *Soc.* **95**, 1408). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130°.

Inakt. 4-Methoxy-α-cinnamoyloxy-phenylessigsäure-nitril, inakt. O-Cinnamoyl-4-methoxy-mandelsäure-nitril $C_{18}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Anisaldehyd und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (F., D., *Soc.* **95**, 1408). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86—87°.

Inakt. 4-Methoxy-α-anisoyloxy-phenylessigsäure-nitril, inakt. O-Anisoyl-4-methoxy-mandelsäure-nitril $C_{17}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Anisaldehyd und Anisoylchlorid in Gegenwart von wäßr. KCN (F., D., *Soc.* **95**, 1407). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69—70°.

b) ***Derivate der beiden aktiven 4-Oxy-mandelsäuren*** $C_8H_8O_4$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Linksdrehende α-Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure, linksdrehende 4-Methoxy-mandelsäure $C_9H_{10}O_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Bildet im wasserfreien Zustand sehr dünne Täfelchen (ZAMBONINI, *Z. Kr.* **40**, 274); F: 104—105° (E. KNORR, *B.* **37**, 3175). Krystalle (aus Wasser) mit 2 H_2O (E. KN.); monoklin sphenoidisch (Z.); D: 1,340 (E. KN.). $[\alpha]_D^{16}$: —145,24° (in Wasser; p = 2,500) (E. KN.).

Rechtsdrehende α-Oxy-4-methoxy-phenylessigsäure, rechtsdrehende 4-Methoxy-mandelsäure $C_9H_{10}O_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der inakt. 4-Methoxy-mandelsäure in Alkohol durch Spaltung mittels Cinchonins; bei der fraktionierten Krystallisation scheidet sich das Salz der rechtsdrehenden Säure aus, während das der linksdrehenden zunächst gelöst bleibt (E. KNORR, *B.* **37**, 3175). — Wasserfreie Tafeln (aus Äther); monoklin sphenoidisch (ZAMBONINI, *Z. Kr.* **40**, 273); F: 104—105° (E. KN.); D^{16}: 1,354 (Z.). Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser) (E. KN.); monoklin sphenoidisch (Z.); D^{18}: 1,339 (Z.). $[\alpha]_D^{19}$: +146,14° (in Wasser; p = 2,49975) (E. KN.).

c) ***Derivate, von denen es ungewiß ist, ob sie der inaktiven oder einer aktiven 4-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ ***zugehören.***

Dhurrinsäure $C_{14}H_{18}O_9$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 4776.

Dhurrin $C_{14}H_{17}O_7N$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_6H_{11}O_5) \cdot CN$ s. Syst. No. 4776.

6. ***x.α-Dioxy-phenylessigsäure, x-Oxy-phenylglykolsäure, x.α-Dioxy-α-toluylsäure, eso-Oxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_4$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Als solche wurde vor dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] eine Säure angesehen, die später von KOTAKE (*H.* **65**, 397, 402; *Journal of Biological Chem.* **35**, 321) und FROMHERZ (*H.* **70**, 351) als linksdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (S. 426) erkannt worden ist.

7. ***3.5-Dioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.5-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 3.5-Dioxy-o-toluylsäure***[1]***, Kresorsellinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen des Natriumsalzes der 2-Methyl-benzoesäure-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1585a) mit Kali (JACOBSEN, WIERSS, *B.* **16**, 1960). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 245° unter beginnender Bräunung; löst sich bei 0° in 116° Tln. Wasser; sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol (J., W.). — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt, wobei dieses reduziert wird (J., W.). Kresorsellinsäure reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung (J., W.). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Barytlösung oder mit konz. Salzsäure auf 200° keine Kohlensäure ab (J., W.). Beim Erhitzen von Kresorsellinsäure mit konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht 2.4.6.8-Tetraoxy-1.5-dimethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 554) (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, CAHN, *A.* **240**, 280). — $NH_4C_8H_7O_4$. Sehr große Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in eiskaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser (J., W.).

CO_2H, CH_3, HO, OH

8. ***4.5-Dioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.5-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 4.5-Dioxy-o-toluylsäure***[1]) $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H, CH_3, HO, OH

4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd beim Oxydieren mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung, neben 4.5-Dimethoxy-phthalsäure (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1651; GATTERMANN, *A.* **357**, 370). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 146—147° (G.), 145° (Zers.) (P., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (P., W.).

9. ***4.6-Dioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 4.6-Dioxy-o-toluylsäure***[1]***, Orcincarbonsäure aus Flechtensäuren, Orsellinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRIMAUX, *Bl.* [2] **8**, 410; *J.* **1865**, 588; HENRICH, *B.* **37**, 1407; THIEL, SCHUMACHER, ROEMER, *B.* **38**, 3861. — *B.* Beim Kochen von Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ (S. 415) mit der zur neutralen Reaktion hinreichenden Menge Kalk- oder Barytwasser (STENHOUSE, *A.* **68**, 61, 68; **149**, 289). Beim Kochen von Lecanorsäure (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 268) oder Gyrophorsäure $C_{24}H_{20}O_{10}$

CO_2H, HO, CH_3, OH

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

(S. 417) (HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 463) mit Eisessig. Man kocht Lecanorsäure mit überschüssigem Barytwasser bis zur Abscheidung von $BaCO_3$ und kühlt dann mit Eis (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 268). Beim Kochen von Gyrophorsäure mit Alkohol entstehen Orsellinsäure und deren Äthylester (ZOPF, *A.* **300**, 334; HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 463; vgl. auch STENHOUSE, *A.* **70**, 221, 224). Beim Kochen von Erythrin $C_{20}H_{22}O_{10}$ (S. 416) mit Natronlauge (HESSE, *A.* **117**, 311). Neben anderen Produkten beim Kochen von Betaerythin $C_{21}H_{24}O_{10}$ (S. 430) mit Wasser (LAMPARTER, *A.* **134**, 247). Orsellinsäureäthylester entsteht neben Orcin und CO_2 beim Kochen von Lecanorsäure mit Äthylalkohol (HESSE, *A.* **139**, 27; *J. pr.* [2] **57**, 268; vgl. SCHUNCK, *A.* **54**, 265; STE., *A.* **68**, 64, 68), mit Alkohol und Alkali (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 320); ferner, neben Pikroerythrin, beim Kochen des Erythrins mit Alkohol (HEEREN, *Journal f. Chemie u. Physik* **59** [1830], 341; *Berzelius' Jahresber.* **11**, 279; SCH., *A.* **61**, 72; STE., *A.* **68**, 74; STRECKER, *A.* **68**, 111; HESSE, *A.* **117**, 313, 320; STE., *A.* **125**, 359; **149**, 293), ferner, neben anderen Produkten, beim Kochen von Betaerythrin mit Alkohol (LAMPARTER, *A.* **134**, 246). — *Darst.* Man erwärmt eine Lösung von Erythrin in Aceton mit Barytwasser im Wasserbade so lange, bis aus einer Probe der Lösung auf Zusatz von Salzsäure kein gallertartiger Niederschlag von Erythrin mehr fällt, sondern krystallinische Orsellinsäure; dann wird mit HCl angesäuert (HESSE, *A.* **139**, 35; HENRICH, *B.* **37**. 1414).

Orsellinsäure krystallisiert aus verd. Essigsäure in Nadeln mit 1 H_2O, aus Alkohol in Nadeln mit 1 H_2O oder in Rhomboedern mit 2 H_2O (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 268). Wird bei 100° wasserfrei (HESSE, *A.* **117**, 311). Schmilzt bei 176° und zerfällt hierbei in CO_2 und Orcin (HESSE, *A.* **117**, 312). Sehr leicht löslich in Alkohol; löst sich in 4,5 Tln. Äther bei 20° (HESSE, *A.* **139**, 36). Krystallisiert unverändert aus heißem Glycerin (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 269). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}271 \times 10^{-4}$ (HENRICH, *B.* **37**, 1415). Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 751. Ist zweibasisch und gibt gefärbte alkalische Lösungen (THIEL, SCHUMACHER, ROEMER, *B.* **38**, 3861). Gibt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung (HESSE, *A.* **117**, 312). Mit Soda und H_2O_2 entsteht in der Wärme eine tief purpurrote Lösung (WURSTER, *B.* **20**, 3939). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Orcin (STE., *A.* **68**, 62, 76; HESSE, *A.* **139**, 36; CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 75), ebenso beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk- oder Barytwasser (STE., *A.* **68**, 62) oder mit Arsensäurelösung (SCHIFF, *G.* **14**, 462). Dieselbe Spaltung vollzieht sich bei längerem Kochen mit Alkohol (HESSE, *A.* **139**, 36), ferner beim Erhitzen mit Anilin auf 110° (CAZ., *C. r.* **115**, 184). Orsellinsäure wird von überschüssigem Brom in CO_2 und eso-Tribrom-orcin gespalten (HESSE, *A.* **117**, 312). Einw. von $POCl_3$: SCHIFF, *G.* **14**, 462. Bei der Einw. von 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Soda entsteht Benzolazoorsellinsäure (Syst. No. 2144) (HENRICH, DORSCHKY, *B.* **37**, 1422).

$Ba(C_8H_7O_4)_2 + xH_2O$. Kleine Prismen. Äußerst löslich in Wasser und in wäßr. Alkohol; zersetzt sich bei 100° (STENHOUSE, *A.* **68**, 63).

Funktionelle Derivate der Orsellinsäure.

6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure, Monomethylätherorsellinsäure, Everninsäure[1]) $C_9H_{10}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Methylesters (S. 414) mit alkoh. Kalilauge (HERZIG, WENZEL, KURZWEIL, *M.* **24**, 900). Beim Kochen von Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ (S. 416) (STENHOUSE, *A.* **68**, 87; HESSE, *A.* **117**, 299; *J. pr.* [2] **57**, 251) oder der Ramalsäure (S. 416) (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 254) mit Barytwasser. — Haarförmige Krystalle (aus Wasser) (ST.), benzoesäureähnliche Krystalle (HESSE, *A.* **117**, 300). F: 145—146° (HER., W., K.), 158° (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 251)[2]). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (ST.), weniger leicht in siedendem Benzol (HESSE, *A.* **117**, 300). Die wäßr. Lösung wird von $FeCl_3$ violett gefärbt (HESSE, *A.* **117**, 300). — Everninsäure liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure Orcin (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 252). Nitrierung mit konz. Salpetersäure: HESSE, *A.* **117**, 300[3]). — $AgC_9H_9O_4$ (STENHOUSE, *A.* **68**, 90). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + aq$. Prismen (aus wäßr. Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (ST.). Enthält 8 H_2O (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 252). — $BaC_9H_8O_4 + H_2O$ (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 252).

---

[1]) Die Konstitution der natürlichen Everninsäure und ihre Identität mit Monomethylätherorsellinsäure von HERZIG, WENZEL, KURZWEIL (*M.* **24**, 900) folgt aus den Arbeiten von E. FISCHER, HOESCH (*A.* **391**, 349, 351, 370) und HOESCH (*B.* **46**, 886, 892), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen sind.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigte PFAU (*B.* **57**, 470), daß Everninsäure, die bei langsamem Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes CO_2 abgibt, bei schnellem Erhitzen (Bloc MAQUENNE) den Schmelzpunkt 170—171° aufweist.

[3]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erhielt HESSE (*J. pr.* [2] **92**, 436) hierbei Dinitroeverninsäure.

4.6-Dimethoxy-2-methyl-benzoesäure, Dimethylätherorsellinsäure $C_{10}H_{12}O_4$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Monomethylätherorsellinsäuremethylester mit Diazomethan und verseift den so entstehenden Dimethylätherorsellinsäuremethylester mit KOH (HERZIG, WENZEL, KURZWEIL, *M.* **24**, 901). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 140°.

Monoerythritätherorsellinsäure, Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7 = [(HO)_3C_4H_6 \cdot O](HO)C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Zusammensetzung vgl. STRECKER, *A.* **68**, 111. Zur Konstitution vgl. BERTHELOT, Chimie organique fondée sur la synthèse, T. II [Paris 1860], p. 227; MENSCHUTKIN, *Bl.* [2] **2**, 430; *J.* **1864**, 549; DE LUYNES, *A. ch.* [4] **2**, 427; *A.* **132**, 355; HESSE, *B.* **37**, 4696. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von Erythrin $C_{20}H_{22}O_{10}$ (S. 416) mit Wasser (SCHUNCK, *A.* **61**, 65, 76), mit Ammoniak (HEEREN, *Journal f. Chemie u. Physik* **59** [1830], 325), mit Kalk- oder Barytwasser (STENHOUSE, *A.* **68**, 76; STRECKER, *A.* **68**, 111) oder beim Kochen mit Alkohol (HESSE, *A.* **117**, 313, 320; STE., *A.* **125**, 359; **149**, 293), besonders gut mit Amylalkohol (HESSE, *A.* **139**, 33). — Krystallisiert wasserfrei aus Amylalkohol in seideglänzenden Prismen, aus Wasser mit 3 H_2O (HESSE, *A.* **139**, 34). F: 158° (HESSE, *A.* **117**, 321). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser (ST., *A.* **68**, 77). Löst sich in Alkohol und Äther (SCH.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalk- oder Barytwasser in CO_2, Orcin und Erythrit (Bd. I, S. 525) (STE., *A.* **68**, 78; vgl. HESSE, *A.* **117**, 329). Bleibt beim Kochen mit absol. Alkohol unverändert (SCH.). — Schmeckt bitter (SCH.). — Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelrot (HEEREN). Gibt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung; wird von Bleizucker nur nach Zusatz von NH_3 amorph gefällt (H., *A.* **117**, 321).

Dibrompikroerythrin s. S. 418.

Betapikroerythrin $C_{13}H_{16}O_6$ s. S. 430.

4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure-methylester, Orsellinsäure-methylester $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Orsellinsäure mittels Diazomethans (HERZIG, WENZEL, KURZWEIL, *M.* **24**, 898). Beim Kochen von Lecanorsäure (S. 415) mit Methylalkohol (SCHUNCK, *A.* **54**, 268; HER., W., K.). Beim Kochen von Erythrin $C_{20}H_{22}O_{10}$ (S. 416) mit Methylalkohol (STENHOUSE, *A.* **68**, 75; vgl. STRECKER, *A.* **68**, 111). — Nadeln (aus Wasser oder verdünntem Alkohol), Prismen (aus Benzol), Blättchen oder Spieße (aus Methylalkohol). F: 138° (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 268), 139° bezw. 140° (HER., W., K.). Kaum löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (HESSE). Die alkoholische Lösung wird von wenig $FeCl_3$ purpurviolett gefärbt (HESSE).

6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure-methylester, Monomethylätherorsellinsäure-methylester, Everninsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$[1]. *B.* Aus Orsellinsäure-methylester mittels Diazomethans (HERZIG, WENZEL, KURZWEIL, *M.* **24**, 899). — Blättchen (aus Methylalkohol.) F: 63—65°.

4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, Orsellinsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Alte Literatur: *Gm.* **3** [1859], 290. Identität der Produkte verschiedener Benennung und Herkunft: STRECKER, *A.* **68**, 111, 113. Zur Zusammensetzung vgl. STRECKER, *A.* **68**, 112; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 320; *J. pr.* [1] **45**, 305. — *B.* s. bei Orsellinsäure, S. 412. — Blättchen (aus siedender Essigsäure), sechsseitige Prismen (aus Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). Sublimierbar (SCHUNCK, *A.* **54**, 266). F: 132° (HESSE, *A.* **117**, 314), 131—132° (ZOPF, *A.* **300**, 333). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol, sehr wenig in heißem Ligroin (ZOPF). Löst sich in 96 Tln. siedenden Wassers (SCHUNCK, *A.* **54**, 266). Wird von Bleiessig gefällt (SCH.; STENHOUSE, *A.* **68**, 74). — Beim Kochen mit Alkalien entstehen Orcin und Alkohol (SCH.; L., G.). Bei der Einw. von 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von NaOH entsteht Benzolazo-orsellinsäure-äthylester (Syst. No. 2144) (HENRICH, DORSCHKY, *B.* **37**, 1416); bei der Einw. von 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von NaOH entsteht Bisbenzolazo-orsellinsäure-äthylester (HENRICH, *B.* **37**, 1409).

6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, Monomethylätherorsellinsäure-äthylester, Everninsäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ (S. 416) mit absol. Alkohol, am besten in Gegenwart von Kali (STENHOUSE, *A.* **68**, 90). Aus evernsaurem Kalium, Äthyljodid und Alkohol beim Kochen am Rückflußkühler oder Erhitzen im Druckrohr auf 100° (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 251). — Prismen (aus Alkohol). F: 72° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (ST.).

[1]) So formuliert auf Grund der Arbeiten von E. FISCHER, HOESCH, *A.* **391**, 349, 351, 367, und HOESCH, *B.* **46**, 886, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen sind.

4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure-isoamylester, Orsellinsäure-isoamylester $C_{13}H_{18}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Kochen von Erythrin (S. 416) mit Amylalkohol, neben Pikroerythrin (HESSE, *A.* **139**, 33; vgl. STENHOUSE, *A.* **125**, 356). — Prismen (aus Äther). F: 76° (korr.); unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (H.).

4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure-[5-oxy-3-methyl-4-carboxy-phenyl]-ester, p-Diorsellinsäure, Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$, s. nebenstehende Formel. Identität der Produkte verschiedener Herkunft: GERHARDT, Traité de chimie organique, T. III [Paris 1854], p. 796; STENHOUSE, *A.* **149**, 289. Zur Zusammensetzung vgl. LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] **24**, 319; *J. pr.* [1] **45**, 305. Zur Konstitution vgl. MENSCHUTKIN, *Bl.* [2] **2**, 429; *J.* **1864**, 549; HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 464.

CO_2H / HO–⬡–CH_3 / O / CO [1] / HO–⬡–CH_3 / OH

V. Lecanorsäure ist zuerst von SCHUNCK (*A.* **41**, 158) in verschiedenen Flechten (Lecanora- und Variola-Arten) beobachtet worden. Findet sich im einzelnen in folgenden Flechten: Pachnolepia decussata (Flotow) Körber (ZOPF, *A.* **317**, 120), Leprantha impolita (Ehrh.) Körber (ZOPF, *A.* **336**, 47), Roccella canariensis Darbishire (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 264, 270), Roccella tinctoria (L.) Ach. (STENHOUSE, *A.* **68**, 59; HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 264; *B.* **37**, 4693; RONCERAY, *Bl.* [3] **31**, 1098), Roccella portentosa Mtg. und Roccella sinensis Nylander (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 264, 270), Gyrophora polyrrhiza (L.) Körber (ZOPF, *A.* **340**, 288), Psora ostreata (Hoffm.) Schaerer (ZOPF, *A.* **306**, 304), Urceolaria cretacea Massalongo (= Diploschistes cretaceus) (HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 501; ZOPF, *A.* **295**, 282; **306**, 319; **346**, 101), Pertusaria lactea Nyl. (ZOPF, *A.* **321**, 40), Haematomma coccineum (HESSE, *J. pr.* [2] **76**, 52), Parmelia scortea Ach. (ZOPF, *A.* **295**, 278; **306**, 319; HESSE, *J. pr.* [2] **70**, 472), Parmelia Borreri Turn. (ZOPF, *A.* **313**, 332; HESSE, *J. pr.* [2] **70**, 482), Parmelia tiliacea (Hoffm.) (ZOPF, Die Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 418), Parmelia tinctorum Despreaux, Nyl. (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 412; **62**, 455, 456; **63**, 533; **68**, 45, 46; **70**, 482; **73**, 146 [zur Provenienz vgl. HESSE, *J. pr.* [2] **68**, 45, 46]), Parmelia fuliginosa Nyl. (HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 474; **62**, 452), Parmelia fuliginosa (Fr.) var. ferruginascens Zopf (ZOPF, *A.* **306**, 316), Parmelia verruculifera Nyl. (ZOPF, *A.* **306**, 318), Parmelia subaurifera Nyl. (ZOPF, Die Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 135, 418). Umstritten ist das Vorkommen von Lecanorsäure in Diploschistes scruposus (L.) Norman (= Urceolaria scruposa Ach.) (HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 499; **68**, **55**; **70**, **496**; **76**, 45, **47**; vgl. dagegen ZOPF, *A.* **324**, 74; **346**, 98), ebenso in Diploschistes bryophilus (Ehrh.) (= Urceolaria bryophila [Ach.]) (HESSE, *J. pr.* [2] **63**, 550; **83**, 89; vgl. dagegen ZOPF, *A.* **346**, 101), Parmelia sorediata (Ach.) Th. Fr. (HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 453; **65**, 553; vgl. dagegen ZOPF, *A.* **317**, 132), Parmelia olivacea (L.) Ach. (HESSE, *J. pr.* [2] **63**, 540; **65**, 553; **68**, 49; vgl. dagegen ZOPF, Flechtenstoffe, S. 418 Anm.), Parmelia perlata Ach. (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 264; vgl. dagegen ZOPF, *A.* **295**, 281). — *Darst.* Die Flechten (am besten Roccella tinctoria vom Cap vert) werden mit Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert, der Rückstand in Kalkmilch gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert (HESSE, *A.* **139**, 24).

Prismen (aus Wasser oder Alkohol), Nädelchen (aus Äther). Krystallisiert mit 1 H_2O; wird bei 100° wasserfrei (HESSE, *A.* **139**, 25). F: 166° (H., *J. pr.* [2] **57**, 265; *B.* **37**, 4693), 167° (Zers.) (ZOPF, *A.* **336**, 47). Die wasserfreie Lecanorsäure ist sehr hygroskopisch (H., *J. pr.* [2] **57**, 265; RONCERAY, *Bl.* [3] **31**, 1100). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1 Tl. löst sich in 2500 Tln. siedendem Wasser, in 15 Tln. siedendem Alkohol von 80% und in 150 Tln. desselben Alkohols bei 15,5° (SCHUNCK, *A.* **54**, 261). Aceton löst bei 13,5° 7% Lecanorsäure (R.). Löslich in 24 Tln. Äther bei 20° (H., *A.* **139**, 27). Sehr wenig löslich in heißem Benzol (Z., *A.* **336**, 47). Unlöslich in wäßr. Essigsäure (SCHWARZ, *Beiträge zur Biologie der Pflanzen* **3** [1883], 254). Wird aus der Lösung in Baryt nicht durch CO_2 gefällt (STENHOUSE, *A.* **68**, 60; HESSE, *A.* **139**, 27). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelpurpurrote Färbung; sie wird nicht durch alkoh. Bleizuckerlösung gefällt (SCHU., *A.* **54**, 262). Die alkoh. Lösung gibt mit Chlorkalklösung eine blutrote Färbung (charakteristische Reaktion) (ST., *A.* **68**, 59; Z., *A.* **336**, 47); später tritt Verfärbung ein (Z., *A.* **346**, 97). Lecanorsäure reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (SCHU., *A.* **54**, 262). Lecanorsäure gibt nach Neutralisation mit Kalk oder Baryt beim Kochen mit Wasser Orsellinsäure (ST., *A.* **68**, 61, 68). Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in CO_2 und Orcin (SCHU., *A.* **41**, 159; ST., *A.* **68**, 61; H., *J. pr.* [2] **57**, 268), ebenso beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (SCHU., *A.* **54**, 262). Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester (H., *A.* **139**, 27; *J. pr.* [2] **57**, 268; vgl. SCHU., *A.* **54**, 263; ST., *A.* **68**, 64, 68). Die Lösung von Lecanorsäure in heißem Eisessig geht beim Kochen in Orsellinsäure über (H., *J. pr.* [2] **57**, 268; Z., *A.* **336**, 47).

[1]) Der Beweis für die von HESSE (*J. pr.* [2] **62**, 464) aufgestellte Strukturformel wurde erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von E. FISCHER, H. O. L. FISCHER (*B.* **46**, 1138) und E. FI. (*B.* **46**, 3270) erbracht.

Salze. $KC_{16}H_{13}O_7 + H_2O$. Krystalle (aus heißem Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 266). — $Cu(C_{16}H_{13}O_7)_2 + 2H_2O$. Amorphe Flocken. Unlöslich in kaltem Wasser (H., *J. pr.* [2] **57**, 267). — $Ca(C_{16}H_{13}O_7)_2 + 4H_2O$. Krystallinisch. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (H., *J. pr.* [2] **57**, 267). — $Ba(C_{16}H_{13}O_7)_2$. Sternartige Krystalle (aus heißem Alkohol) (STENHOUSE, *A.* **68**, 60). — $Ba(C_{16}H_{13}O_7)_2 + 5H_2O$. Weiße Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (H., *J. pr.* [2] **57**, 266).

Dibromlecanorsäure $C_{16}H_{12}O_7Br_2 = (HO)_3C_{15}H_8O_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lecanorsäurelösung mit einer äther. Bromlösung (HESSE, *A.* **139**, 28). — Kleine Prismen (aus Alkohol). F: 179° (korr.). Unlöslich in Wasser; in Alkohol und Äther schwerer löslich als Lecanorsäure. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Tetrabromlecanorsäure $C_{16}H_{10}O_7Br_4$ s. S. 418.

Monomethyläther-p-diorsellinsäure, Monomethyläther-lecanorsäure, Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$, s. nebenstehende Formel[1]). Zur Konstitution vgl. HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 255; ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 73. — *V.* In Evernia prunastri (L.) Ach. var. vulgaris Körber (ZOPF, *A.* **297**, 301; HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 247), Evernia prunastri (L.) Ach. var. gracilis (H., *J. pr.* [2] **57**, 247), Ramalina pollinaria (Westr.) Ach. (ZOPF, *A.* **297**, 308; H., *J. pr.* [2] **57**, 249), Cladonia rangiferina (SCHWARZ, *Beiträge zur Biologie der Pflanzen* **3** [1883], 259; vgl. dagegen Z., *A.* **300**, 327). — Prismen bezw. kugelige Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 169—170° (Gasentw.) (Z., *A.* **297**, 301), 168—169° (H., *J. pr.* [2] **57**, 250). Unlöslich in kaltem Wasser, spurenweise löslich in siedendem (STENHOUSE, *A.* **68**, 84). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Äther, schwer in siedendem Äther (Z., *A.* **297**, 301). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, Orcin und Everninsäure (S. 413) (ST., *A.* **68**, 87; **155**, 55; H., *A.* **117**, 299; *J. pr.* [2] **57**, 251). — $KC_{17}H_{15}O_7$. Seideglänzende Krystalle (aus verd. Alkohol) (ST., *A.* **68**, 85). — $KC_{17}H_{15}O_7 + 2H_2O$. Zarte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Hält bei 140° noch 1 H_2O zurück (H., *J. pr.* [2] **57**, 251). — $Ba(C_{17}H_{15}O_7)_2 + H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in verd. Alkohol (ST., *A.* **68**, 86; vgl. auch H., *A.* **117**, 298).

[Strukturformel: CO_2H; HO—C_6H_2—CH_3; O; CO; HO—C_6H_2—CH_3; $O \cdot CH_3$]

Monomethyläther einer Diorsellinsäure, Ramalsäure $C_{17}H_{16}O_7 = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ oder $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$. *V.* In Ramalina pollinaria (Westrumb) Ach. (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 249, 253; ZOPF, *A.* **297**, 307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (H.), 179—180° (Zers.) (Z.). Ziemlich löslich in heißem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in siedendem Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (Z.). Die alkoh. Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt (Z.; H.). — Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser entstehen neben $BaCO_3$ Orcin und Everninsäure (H.). Die gelblichen Lösungen in Natron- und Kalilauge werden beim Erwärmen rötlich (Z.). — $KC_{17}H_{15}O_7$. Mikroskopische Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol; hygroskopisch (H.). — Das Bariumsalz ist in Wasser fast unlöslich (H.).

Umbilicarinsäure $C_{17}H_{16}O_7$ s. Syst. No. 4864.

Erythritäther einer Diorsellinsäure (?), Erythrin (Erythrinsäure) $C_{20}H_{22}O_{10} = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)[O \cdot C_4H_6(OH)_3] \cdot CO_2H$ oder $(HO)[(HO)_3C_4H_6 \cdot O]C_6H_2(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ (?) Zusammensetzung: STENHOUSE, *A.* **68**, 73; LAMPARTER, *A.* **134**, 251, 256; HESSE, *A.* **139**, 30. Zur Konstitution vgl. BERTHELOT, Chimie organique fondée sur la synthèse, T. II [Paris 1860], p. 226; DE LUYNES, *A. ch.* [4] **2**, 426; *A.* **132**, 355; MENSCHUTKIN, *Bl.* [2] **2**, 430; *J.* **1864**, 549; HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 471; *B.* **37**, 4695.

V. Erythrin ist zuerst von HEEREN (*Journal f. Chemie u. Physik* **59** [1830], 316, 318 in zwei Orseilleflechten (Roccella-Arten) beobachtet worden. Findet sich im einzelnen in folgenden Flechten: In Roccella Montagnei Bél. (SCHUNCK, *A.* **61**, 64; STENHOUSE, *A.* **68**, 72; **149**, 290; HESSE, *A.* **117**, 304; **139**, 29; *J. pr.* [2] **57**, 256; *B.* **37**, 4693; RONCERAY, *Bl.* [3] **31**, 1099). In Roccella peruensis Krempelh. (HESSE, *A.* **199**, 339; *J. pr.* [2] **57**, 261; **73**, 136), Roccella fuciformis (L.) DC. (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 261; *B.* **37**, 4694), Roccella phycopsis (Ach.) (HESSE, *J. pr.* [2] **73**, 140). In Aspicilia calcarea (L.) (?) (HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 470; vgl. ZOPF, Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 144).

Erythrin bildet mikrokrystallinische kugelige Massen (aus Alkohol + Wasser) (HESSE, *A.* **117**, 306) bezw. Nadeln (aus Eisessig + Wasser) (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 257), die 1 Mol. H_2O enthalten (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 257). Verliert das Krystallwasser bei 100° (HESSE, *A.* **117**, 306). Schmilzt wasserfrei bei 148° (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 257; *B.* **37**, 4693). Löslich in Alkohol, Aceton und siedendem Wasser, schwer löslich in Chloroform (RONCERAY, *Bl.* [3] **31**, 1101);

---

[1]) Der Beweis für diese Auffassung wurde erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von E. FISCHER, H. O. L. FISCHER (*B.* **47**, 507, 511) erbracht.

löslich in 328 Tln. Äther bei 20° (HESSE, *A.* **139**, 33). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, die durch mehr Eisenchlorid in Braunrot übergeht (HESSE, *A.* **117**, 306). Eine ammoniakalische Erythrinlösung färbt sich an der Luft dunkelrot oder purpurn (SCHUNCK, *A.* **61**, 70; vgl. HEEREN). Auch mit Soda und Wasserstoffsuperoxyd gibt Erythrin eine tief purpurrote Färbung (WURSTER, *B.* **20**, 2939). Gibt mit Hypochlorit eine intensive, rote, unbeständige Färbung (RONCERAY, *Bl.* [3] **31**, 1101). — Erythrin wird schon durch siedendes Wasser unter Bildung von Pikroerythrin zersetzt (SCHUNCK, *A.* **61**, 65, 76). Wird durch Neutralisieren mit Kalk- oder Barytwasser und folgendes Kochen in Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7$ (S. 414) (STENHOUSE, *A.* **66**, 76) und Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ (S. 412) (STRECKER, *A.* **66**, 111; HESSE, *A.* **139**, 36) gespalten. Orsellinsäure erhält man auch, wenn man gelinde mit Barytwasser eben bis zur vollendeten Zersetzung des Erythrins erhitzt (HESSE, *A.* **139**, 35; HENRICH, *B.* **37**, 1414). Beim Kochen des Erythrins mit überschüssigem Barytwasser entstehen Orcin und Erythrit (SCHUNCK, *A.* **61**, 70; STENH., *A.* **68**, 78; LAMPARTER, *A.* **134**, 255). Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester (HEEREN, *Journal f. Chemie u. Physik* **59** [1830], 341; SCHUNCK, *A.* **61**, 72; STENH., *A.* **66**, 74, 75; STRECKER, *A.* **68**, 111) und Pikroerythrin (HESSE, *A.* **117**, 313, 320; **139**, 33; STENH., *A.* **125**, 359).

$PbC_{20}H_{20}O_{10}$. Niederschlag (LAMPARTER, *A.* **134**, 252). — $Pb_3(C_{20}H_{19}O_{10})_2 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag (HESSE, *A.* **117**, 307; **139**, 32; L., *A.* **134**, 253). — $Pb_2C_{20}H_{18}O_{10}$ (L.). — $Pb_5(C_{20}H_{17}O_{10})_2$ (bei 150—160°). Amorpher Niederschlag (L.).

Betaerythrin $C_{21}H_{24}O_{10}$ s. S. 430.

Triorsellinsäure, Gyrophorsäure $C_{24}H_{20}O_{10} = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$ [1]). *V.* Findet sich in zahlreichen Flechten: so in Biatora granulosa (Ehrh.) Mass. (ZOPF, *A.* **346**, 88). In Lecidea grisella Floerke (HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 473). In Umbilicaria pustulata (L.) Hoffm. (= Gyrophora pustulata Ach.) (STENHOUSE, *A.* **70**, 218; ZOPF, *A.* **300**, 332; HESSE, *J. pr.* [2] **56**, 475; **62**, 462). In Gyrophora deusta (L.) (Z., *A.* **300**, 338). In Gyrophora hirsuta (Ach.) (Z., *A.* **300**, 337). In Gyrophora spodochroa (Ehrh.) var. depressa Ach. (Z., *A.* **313**, 326). In Gyrophora polyphylla (L.) Flotow (H., *J. pr.* [2] **63**, 544; Z., *A.* **317**, 141). In Gyrophora vellea (L.) Ach. (Z., *A.* **313**, 323). In Gyrophora proboscidea (L.) Ach. (Z., *A.* **300**, 337). In Pertusaria rupestris (D C.) Kbr. und in Pertusaria rupestris β) areolata (H., *J. pr.* [2] **66**, 61, 62). In Ochrolechia androgyna (Hoffm.) (Z., *A.* **340**, 302). In Ochrolechia (= Lecanora) tartarea (L.) (STENHOUSE, *A.* **70**, 223). In Blastenia arenaria (Pers.) var. teicholytum Ach. [= Callopisma teicholytum (Ach.)] (H., *J. pr.* [2] **62**, 467). In Parmelia revoluta (Floerke) (Z., *A.* **338**, 59). In Parmelia locarnensis Zopf (Z., *A.* **317**, 129). — Mikroskopische Nadeln (aus Äther oder Aceton). Geschmack- und geruchlos (STENHOUSE, *A.* **70**, 220). F: 202° (H., *J. pr.* [2] **56**, 476), 202—203° (Gasentw.) (Z., *A.* **300**, 332). Auch in siedendem Wasser fast unlöslich (ST., *A.* **70**, 220); sehr wenig löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, etwas leichter in Alkohol (Z., *A.* **300**, 332), leicht in Aceton (H., *J. pr.* [2] **56**, 476). Die alkoh. Lösung reagiert sauer (Z., *A.* **300**, 332). Gyrophorsäure löst sich in Natron- und Kalilauge mit gelber Farbe, in kalter Sodalösung nur schwer (Z., *A.* **300**, 332). Nur träge in Ammoniak löslich (H., *J. pr.* [2] **58**, 477; vgl. ST.). — Die alkoh. Lösung wird von wenig $FeCl_3$ violett gefärbt (H., *J. pr.* [2] **58**, 476). Übergießt man Gyrophorsäure mit Ammoniak oder Sodalösung und läßt an der Luft mehrere Tage stehen, so erhält man rubinrote Lösungen, wahrscheinlich infolge Bildung von Orcein (Bd. VI, S. 885) (ZOPF, *A.* **300**, 332, 336). Gyrophorsäure nimmt beim Befeuchten mit Chlorkalklösung zinnoberrote bis blutrote Färbung an (Z., *A.* **300**, 332). Beim Kochen von Gyrophorsäure mit überschüssigen Alkalien entsteht Orcin (ST.; Z., *A.* **300**, 332). Beim Kochen mit Eisessig bildet sich Orsellinsäure (H., *J. pr.* [2] **62**, 463). Beim Kochen mit Alkohol entstehen Orsellinsäure und Orsellinsäureäthylester (Z., *A.* **300**, 333; H., *J. pr.* [2] **62**, 463), daneben etwas Orcin (H., *J. pr.* [2] **63**, 545).

Substitutionsprodukte der Orsellinsäure.

3.5-Dichlor-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, eso-Dichlor-orsellinsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_4Cl_2 = (HO)_2C_6Cl_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Wasser, auf dem eine äther. Lösung von Orsellinsäure-äthylester schwimmt (HESSE, *A.* **117**, 315). — Haarfeine seideglänzende Prismen (aus Alkohol). F: 162°. Äußerst schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, löslich in Äther.

3.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure, eso-Dibrom-orsellinsäure $C_8H_6O_4Br_2 = (HO)_2C_6Br_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim portionsweisen Eintragen einer äther. Bromlösung in eine äther. Lösung von Orsellinsäure (HESSE, *A.* **139**, 38). — Kleine Prismen

[1]) So formuliert nach der Arbeit von ASAHINA, KUTANI (*Journ. Pharm. Soc. Japan* **1925**, No. 519; *C.* **1925** II, 1765), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

(aus verd. Alkohol). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau und durch Chlorkalk blutrot gefärbt. Entwickelt beim Kochen mit Wasser CO_2. Scheidet beim Kochen mit Silbernitratlösung und Salpetersäure AgBr aus.

Monoerythritäther-eso-dibrom-orsellinsäure, Dibrompikroerythrin $C_{12}H_{14}O_7Br_2 = [(HO)_3C_4H_6 \cdot O](HO)C_6Br_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Pikroerythrin (S. 414) mit Brom (HESSE, *A.* **117**, 322). — Blaßgelber Firnis. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung.

Monoerythritäther einer Tribrom-diorsellinsäure (?), Tribromerythrin (?) $C_{20}H_{19}O_{10}Br_3 = (HO)_2[(HO)_3C_4H_6 \cdot O]C_{15}H_7O_2Br_3 \cdot CO_2H$(?). *B.* Durch Behandeln des in wasserhaltigem Äther verteilten Erythrins (S. 416) mit Brom (HESSE, *A.* **117**, 309; **139**, 32). — Kugelige Krystallaggregate. Enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 139°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Äther, löslich in Alkohol. Die alkoh. Lösung wird von wenig Eisenchlorid purpurviolett, von mehr Eisenchlorid braunrot gefärbt. Zersetzt sich ziemlich schnell beim Kochen mit Alkohol, unter Bildung von eso-Dibrom-orsellinsäure-äthylester und gebromtem Pikroerythrin.

3.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-methylester, eso-Dibrom-orsellinsäure-methylester $C_9H_8O_4Br_2 = (HO)_2C_6Br_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer methylalkoh. Lösung von Orsellinsäuremethylester mit Brom (STENHOUSE, *A.* **125**, 355). — Flache Nadeln.

3.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, eso-Dibrom-orsellinsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = (HO)_2C_6Br_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Orsellinsäure-äthylester und Brom in Äther (HESSE, *A.* **117**, 315). — Prismen (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. — $PbC_{10}H_8O_4Br_2$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag.

3.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-isoamylester, eso-Dibrom-orsellinsäure-isoamylester $C_{13}H_{16}O_4Br_2 = (HO)_2C_6Br_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Orsellinsäure-isoamylester und Brom in Äther (HESSE, *A.* **139**, 39). — Prismen (aus Äther). F: 73,8° (korr.). Unlöslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Äther. — $PbC_{13}H_{16}O_5Br_2$. Amorph.

Tetrabrom-p-diorsellinsäure, Tetrabromlecanorsäure $C_{16}H_{10}O_7Br_4 = (HO)_2C_6Br_2(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Durch Versetzen einer äther. Lösung von Lecanorsäure (S. 415) mit überschüssigem Brom (HESSE, *A.* **139**, 28). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Monomethyläther-tetrabrom-p-diorsellinsäure, Tetrabromevernsäure $C_{17}H_{12}O_7Br_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6Br_2(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ [2]). *B.* Beim Verreiben von trockner Evernsäure (S. 416) mit überschüssigem Brom in der Kälte (STENHOUSE, *A.* **155**, 56). — Prismen (aus Alkohol). F: 161°. Unlöslich in Wasser und CS_2, wenig löslich in heißem Benzol, leicht in Äther, ziemlich löslich in heißem Alkohol.

3.5-Dijod-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-methylester, eso-Dijod-orsellinsäure-methylester $C_9H_8O_4I_2 = (HO)_2C_6I_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine kaltgesättigte wäßr. Lösung von Orsellinsäuremethylester mit einer verd. Lösung von Chlorjod, die überschüssiges Jod enthält (STENHOUSE, *A.* **149**, 295). — Nadeln. Löslich in Benzol, CS_2, Alkohol und siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen.

3.5-Dijod-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, eso-Dijod-orsellinsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_4I_2 = (HO)_2C_6I_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog wie der Methylester. — Nadeln (aus CS_2 und Alkohol). Schmilzt über 100°; sehr wenig löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in Benzol, CS_2 und siedendem Alkohol (ST., *A.* **149**, 294).

10. ***5.6-Dioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure, 5.6-Dioxy-o-toluylsäure*** [3]), ***Berberinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Schmelzen von Berberin (Syst. No. 4447) mit Ätzkali; man übersättigt mit verd. Schwefelsäure, filtriert und behandelt das nahezu zur Trockne eingedampfte Filtrat mit starkem Alkohol; man verdampft den alkoh. Auszug, löst den Rückstand in wenig Wasser und schüttelt mit Äther aus, wobei nur die Berberinsäure aufgenommen wird (HLASIWETZ, GILM, *J.* **1864**, 407; PERKIN, *Soc.* **55**, 88). — Nadeln mit 1 H_2O. Verliert über

CO_2H / HO / CH_3 / HO (Strukturformel)

[1]) Zur Konstitution vgl. S. 415 Anm.

[2]) Zur Konstitution vgl. S. 416 Anm.

[3]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

H_2SO_4 im Vakuum bereits bei gewöhnlicher Temp. allmählich Krystallwasser (P.). Wird bei 100° wasserfrei (HL., G.). Erweicht gegen 145° und schmilzt unter Entwicklung von CO_2 gegen 165° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser (HL., G.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte gelblich, in der Wärme grün (HL., W.). Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blaugrün und dann, auf Zusatz von weinsaurem Ammonium blutrot (HL., G.). Die Säure wird durch Bleizucker gefällt (HL., G.). — Reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lösung und Silberlösung (HL., G.). Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Homobrenzcatechin (P.).

11. ***5.2¹-Dioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-2-oxymethyl-benzoesäure, 5.2¹-Dioxy-o-toluylsäure***[1] $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $CH_2\cdot OH$, HO)

3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-methoxymethyl-benzoesäure $C_9H_7O_4Br_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6Br_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.6.2¹-Tetrabrom-5-oxy-2-methyl-benzoesäure beim Stehen mit 5 Tln. Methylalkohol und 0,8 Tln. konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FISCHER, *A.* **350**, 258). — Nadeln (aus Benzol), welche rasch verwittern; F (nach dem Trocknen): 145—146°. Die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen und wird erst oberhalb 260° wieder flüssig. Prismen mit 1 H_2O (aus Essigsäure); schmilzt bei 114—115° unter Aufschäumen; verliert das Wasser aber schon bei längerem Erhitzen auf 100°. Löslich in Soda. — Liefert mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 4.5.7-Tribrom-6-acetoxy-phthalid (s. nebenstehende Formel).

(Formel: Benzolring mit Br, Br, Br, $CH_3\cdot CO\cdot O$, CH_2, CO, O)

12. ***2.4-Dioxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4-Dioxy-3-methyl-benzoesäure, 2.4-Dioxy-m-toluylsäure***[2] $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2.6-Dioxy-toluols und Kohlendioxyd durch 5-stdg. Erhitzen im Autoklav auf 180° (HERZIG, WENZEL, HAISER, *M.* **24**, 908). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Methylalkohol). Schmilzt bei 185° unter CO_2-Abspaltung.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, CH_3, OH)

2-Oxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Methylester (s. u.) und 4-Methyläther-β-resorcylsäure (S. 379) bei 50-stdg. Kochen von β-Resorcylsäure (S. 377) mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat und überschüssigem Methyljodid (PERKIN, *Soc.* **67**, 993). 25 g β-Resorcylsäure werden zu einer Lösung von 12 g Natrium in 150 ccm Methylalkohol gegeben, dann die Mischung mit 200 g Methyljodid versetzt und 60 Stdn. im Wasserbade gekocht (HERZIG, WENZEL, HAISER, *M.* **24**, 905). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (Zers.) (P.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) 2.6-Dioxy-toluol (HE., W., HAI.).

2.4-Dioxy-3-methyl-benzoesäure-methylester $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-m-toluylsäure mit Diazomethan in äther. Lösung (HERZIG, WENZEL, HAISER, *M.* **24**, 909). — Nädelchen (aus Wasser). F: 130—132°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien.

2-Oxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 2-Oxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure und 4-Methyläther-β-resorcylsäure beim Kochen der β-Resorcylsäure (S. 377) mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat und überschüssigem Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (PERKIN, *Soc.* **67**, 993; HERZIG, WENZEL, HAISER, *M.* **24**, 905). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 76—77° (P.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Ligroin (P.).

13. ***2.5-Dioxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.5-Dioxy-3-methyl-benzoesäure, 2.5-Dioxy-m-toluylsäure***[2]***, Toluhydrochinoncarbonsäure aus o-Kresotinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 220) mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung und kocht das Reaktionsprodukt mit Säuren (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81297; *Frdl.* **4**, 127). — F: 215°.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, HO, CH_3)

14. ***5.6-Dioxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-3-methyl-benzoesäure, 5.6-Dioxy-m-toluylsäure***[2] $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung und kocht das Reaktionsprodukt mit Säuren (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81298; *Frdl.* **4**, 121). — F: 204°.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, HO, CH_3)

[1] Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

[2] Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

6-Oxy-5-methoxy-3-methyl-benzoesäure, Kreosolcarbonsäure $C_9H_{10}O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Kreosol mit Natrium im Kohlensäurestrom (WENDE, *B.* **19**, 2325). — Nadeln (aus Gemisch von Chloroform und Benzol). F: 180—182°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. — $NH_4C_9H_9O_4$. Nadeln. — $KC_9H_9O_4$. Leicht lösliche Nadeln. — $Cu(C_9H_9O_4)_2$. Gelber Niederschlag. — $Ba(C_9H_9O_4)_2$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Pb(C_9H_9O_4)_2$. Pulveriger Niederschlag.

6-Oxy-5-methoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung von 6-Oxy-5-methoxy-3-methyl-benzoesäure (s. o.) mit Chlorwasserstoff (W., *B.* **19**, 2326). — Säulen (aus verd. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (FOCK, *B.* **19**, 2326; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 680). F: 92°; wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt (W.).

6-Oxy-5-methoxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{14}O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem entsprechenden Methylester. — Nadeln oder Prismen. F: 77° (W., *B.* **19**, 2327).

15. ***2.6- oder 4.6-Dioxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.6- oder 4.6-Dioxy-3-methyl-benzoesäure, 2.6- oder 4.6-Dioxy-m-toluylsäure***[1]), ***Kresorcincarbonsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Kresorcin mit 4 Tln. $NaHCO_3$ (oder $KHCO_3$) und 5—10 Tln. Wasser (v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 3203). — Prismen mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt bei 208° unter Kohlensäureentwicklung. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Wird von Eisenchlorid blauviolett gefärbt. — $KC_8H_7O_4 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

16. ***2.3¹-Dioxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-oxymethyl-benzoesäure, 2.3¹-Dioxy-m-toluylsäure***[1]), ***3-[Oxymethyl]-salicylsäure***[2]), ***Saligenincarbonsäure aus Salicylsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Formyl-salicylsäure (Syst. No. 1402) mit Natriumamalgam (REIMER, *B.* **11**, 790, 792). — Prismen (aus Äther). F: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv blauviolett und mit konz. Schwefelsäure violettrot. — Verharzt beim Erhitzen der wäßr. Lösung, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren. Wird von $K_2Cr_2O_7$ in ammoniakalischer Lösung langsam in 3-Formyl-salicylsäure übergeführt. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich in heißem Wasser leicht löst. — Calcium- und Bariumsalz lösen sich leicht in Wasser.

17. ***4.3¹-Dioxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-3-oxymethyl-benzoesäure, 4.3¹-Dioxy-m-toluylsäure***[1]), ***Saligenincarbonsäure aus p-Oxy-benzoesäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Oxy-3-formyl-benzoesäure (Syst. No. 1402) durch Natriumamalgam (REIMER, *B.* **11**, 790, 792). — Pulver. Schmilzt noch nicht bei 270°. Wird weder durch Eisenchlorid noch durch konz. Schwefelsäure gefärbt. — Calcium- und Bariumsalz sind leicht löslich in Wasser.

18. ***6.3¹-Dioxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-oxymethyl-benzoesäure, 6.3¹-Dioxy-m-toluylsäure***[1]), ***5-Oxymethyl-salicylsäure***[2]) $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlormethyl-salicylsäure (S. 231) und kochendem Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 113512; *C.* **1900** II, 796; vgl. EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 894). Beim Behandeln von 5-Formyl-salicylsäure (Syst. No. 1402) mit Natriumamalgam (REIMER, *B.* **11**, 790, 791). — Prismen (aus Äther). Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser (R.). F: 140° (EI.). Zersetzt sich von ca. 160° an unter Gasentwicklung (R.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Äther (R.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette Lösung (R.). — Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu 4-Oxy-isophthalsäure oxydiert; beim Erhitzen mit Kaliumdichromatlösung wird 5-Formyl-salicylsäure gebildet (R.).

6-Oxy-3-methoxymethyl-benzoesäure, 5-Methoxymethyl-salicylsäure $C_9H_{10}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Chlormethyl-salicylsäure (S. 231) und Methylalkohol (B. & Co., D. R. P. 113512; *C.* **1900** II, 796; AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 129). — Nädelchen (aus Benzol). F: 122° (EICHENGRÜN bei AU., H., *B.* **35**, 129 Anm.), 119° (AU., H.). Schwer

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.
[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (Au., H.). — Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung wird 5-Chlormethyl-salicylsäure zurückgebildet (Au., H.).

6-Oxy-3-äthoxymethyl-benzoesäure, 5-Äthoxymethyl-salicylsäure $C_{10}H_{12}O_4$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Analog der 5-Methoxymethyl-salicylsäure (S. 420). — Nadeln (aus Ligroin). F: 74° (B. & Co., D. R. P. 113512; *C.* **1900** II, 796).

6-Oxy-3-phenoxymethyl-benzoesäure, 5-Phenoxymethyl-salicylsäure $C_{14}H_{12}O_4$ = $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlormethyl-salicylsäure (S. 231) mit Phenol in Eisessig (B. & Co., D. R. P. 117890; *C.* **1901** I, 549). — F: 159°.

6-Oxy-3-o-kresoxymethyl-benzoesäure, 5-o-Kresoxymethyl-salicylsäure $C_{15}H_{14}O_4$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlormethyl-salicylsäure (S. 231) mit o-Kresol in Eisessig (B. & Co., D. R. P. 117890; *C.* **1901** I, 549). — F: 226°.

6-Oxy-3-thymoxymethyl-benzoesäure, 5-Thymoxymethyl-salicylsäure $C_{18}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlormethyl-salicylsäure (S. 231) mit Thymol in Eisessig (B. & Co., D. R. P. 117890; *C.* **1901** I, 549). — F: 250°.

6-Oxy-3-β-naphthoxymethyl-benzoesäure, 5-β-Naphthoxymethyl-salicylsäure $C_{18}H_{14}O_4$ = $C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlormethyl-salicylsäure (S. 231) mit β-Naphthol in Eisessig (B. & Co., D. R. P. 117890; *C.* **1901** I, 549). — Krystalle (aus Eisessig). F: 198°. Unlöslich in Wasser. Gibt mit $FeCl_3$ blaue Fällung.

6-Oxy-3-[2-methoxy-phenoxymethyl]-benzoesäure, 5-[2-Methoxy-phenoxymethyl]-salicylsäure $C_{15}H_{14}O_5$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Chlormethyl-salicylsäure (S. 231) mit Guajacol in Eisessig (B. & Co., D. R. P. 117890; *C.* **1901** I, 549). — F: 210°.

6-Oxy-3-methoxymethyl-benzoesäure-methylester, 5-Methoxymethyl-salicylsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlormethyl-salicylsäure und chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol in der Wärme (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 130). — Gelbgefärbtes Öl. Löslich in Alkalien. — Die methylalkoholische Lösung gibt mit Chlorwasserstoff 5-Chlormethyl-salicylsäure-methylester.

6-Oxy-3-methoxymethyl-benzamid, 5-Methoxymethyl-salicylsäure-amid $C_9H_{11}O_3N$ = $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die methylalkoholische Lösung des 5-Methoxymethyl-salicylsäure-methylesters (Au., H., *B.* **35**, 131). — Nadeln (aus Benzol). F: 107—108°. Kaum löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

6-Acetoxy-3-acetoxymethyl-benzonitril $C_{12}H_{11}O_4N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus 5-Oxymethyl-salicylaldoxim oder 5-Acetoxymethyl-salicylaldoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Au., H., *B.* **35**, 128). — Krystalle (aus Petroläther + Ligroin). F: 57—58°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Liefert durch HBr in geringer Menge ein bei 131—132° schmelzendes Produkt.

19. ***2.5-Dioxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure, 2.5-Dioxy-p-toluylsäure***[1]***, Toluhydrochinoncarbonsäure aus m-Kresotinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel[2]). *B.* Bei 36-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 40 g Toluhydrochinon, 130 g $KHCO_3$, 110 ccm Wasser und 40 ccm einer konz. Kaliumsulfitlösung unter Druck (BRUNNER, *M.* **2**, 459). Man oxydiert m-Kresotinsäure mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung und kocht das Reaktionsprodukt mit Säure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 81297, *Frdl.* **4**, 127). — Krystallisiert wasserfrei aus verd. Alkohol in mikroskopischen Blättchen; scheidet sich aus heißer wäßr. Lösung in undeutlichen Krystallen mit $^1/_2$ H_2O aus (B.). Schmilzt bei 205° (Ch. F. SCH.), bei 206—210° unter Entwicklung von CO_2 (B.). Zerfällt bei 210—220° größtenteils in CO_2 und Toluhydrochinon (B.). 1 Tl. löst sich bei 8,2° in 1366 Tln. Wasser, leichter löslich in heißem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Äther (B.). Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine lasurblaue Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid grün wird (B.). Gibt mit Bleiacetat erst nach einiger Zeit eine krystallinische Ausscheidung (B.). — Reduziert neutrale Silbernitratlösung sofort in der Kälte, FEHLINGsche Lösung aber erst beim Erwärmen (B.). Gibt mit Braunstein in konz. Schwefelsäure die Verbindung $C_{16}H_{10}O_6$ (S. 422) (DUREGGER, *M.* **26**, 823). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° 1.4.5.8-Tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 554) (B.). — $KC_8H_7O_4$ (bei 100°). Bräunt sich beim Erhitzen über 100° und schmilzt unter Zersetzung bei 210—215° (B.). Löslich in Alkohol, sehr leicht

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), OH, HO, CH_3 (unten)]

[1]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

[2]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von H. SCHMID (*M.* **32**, 435).

löslich in Wasser (B.). — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen. Zersetzt sich oberhalb 100° (B.). — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Prismatische Nadeln. Verliert erst bei 130° 1 H_2O (B.). — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser erst bei 140° (B.).

Verbindung $C_{16}H_{10}O_6$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure (S. 421) und Braunstein in konz. Schwefelsäure (DUREGGER, *M.* **26**, 823). — Gelbe Krystalle (aus Anilin), die im auffallenden Licht grün- und rotfluorescierende Flächen zeigen. F: ca. 360°, sublimiert bei 250°; ist unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Wasser; löslich in Phenol, Kresol, Nitrobenzol, Anilin, Kali- und Natronlauge, konz. Schwefelsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht grün, im durchfallenden gelb. — Durch Zinkstaubdestillation entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (Bd. V, S. 645); durch Erhitzen mit Kalilauge und Zinkstaub erhält man die Verbindung $C_{15}H_{12}O_5$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{12}O_5$. *B.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{16}H_{10}O_6$ (s. o.) mit Kalilauge und Zinkstaub (D., *M.* **26**, 828). Aus der Verbindung $C_{15}H_{10}O_5$ (s. u.) und schwefliger Säure (D., *M.* **26**, 830). — Gelbe bis hellbraune Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in Laugen. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt schwache Fluorescenz. — Gibt mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat die Verbindung $C_{15}H_{10}O_5$ (s. u.). Liefert bei der Zinkstaubdestillation den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$ (Bd. V, S. 645).

Tetraacetylderivat $C_{23}H_{20}O_9 = (CH_3\cdot CO)_4C_{15}H_8O_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{15}H_{12}O_5$ (s. o.) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (D., *M.* **26**, 829). — Weiße Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Eisessig.

Verbindung $C_{15}H_{10}O_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{15}H_{12}O_5$ (s. o.) und Eisenchlorid oder Kaliumdichromat (D., *M.* **26**, 830). — Dunkelrote Krystalle mit 1 H_2O (aus heißem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 220—230°. — Liefert mit schwefliger Säure die Verbindung $C_{15}H_{12}O_5$ zurück.

2.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure mit dem Vierfachen der berechneten Menge absol. Alkohols und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure im Wasserbade unter Rückfluß (BRUNNER, *M.* **2**, 463). — Nadeln (aus heißem Wasser + einigen Tropfen Alkohol). F: 97—98°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

20. ***2.6-Dioxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure, 2.6-Dioxy-p-toluylsäure***[1], ***Orcincarbonsäure aus Orcin, Paraorsellinsäure*** $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 254; HENRICH, *B.* **37**, 1409; THIEL, SCHUMACHER, ROEMER, *B.* **38**, 3861. — *B.* Durch Erhitzen der wäßr. Lösung von Orcin (Bd. VI, S. 882) mit $KHCO_3$ am Rückflußkühler (BISTRZYCKI, v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 1986) oder mit Ammoniumcarbonat auf 130° im geschlossenen Gefäß (SENHOFER, BRUNNER, *J.* **1880**, 858; *M.* **1**, 236). Beim Erhitzen der Monokaliumverbindung des Orcins (erhalten durch Verschmelzen von 1 Mol.-Gew. Orcin mit 1 Mol.-Gew. KOH und wenig Wasser) im trocknen Kohlendioxydstrome auf 230—260° (SCHWARZ, *B.* **13**, 1643). — *Darst.* Man löst 250 g Orcin in 750 ccm Wasser, trägt nach und nach 1000 g $KHCO_3$ ein und kocht 4 Stdn. unter Rückfluß (HERZIG, WENZEL, HORNSTEIN, *M.* **27**, 788). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O; wird bei 100° wasserfrei (SEN., BR.). Schmilzt unter Zersetzung bei 151° (SEN., BR.), bei 152° (HER., W., KURZWEIL, *M.* **24**, 894; HER., W., HOR.), bei 172° (BI., v. KO.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (SCHW.). Löslich in 660 Tln. Wasser von Zimmertemperatur (SEN., BR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}1\times 10^{-2}$ (O.). Zur elektrischen Leitfähigkeit vgl. TH., SCHU., R. Verlauf der Leitfähigkeit bei der schrittweisen Neutralisation mit Natronlauge („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 751. Paraorsellinsäure ist einbasisch und gibt farblose alkalische Lösungen (TH., SCHU., R.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; sie wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt (SEN., BR.). — Entwickelt schon beim Kochen mit Wasser CO_2 (SEN., BR.; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 75) und zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Orcin (SEN., BR.). Einw. von $POCl_3$: SCHIFF, *G.* **14**, 463. Bei 80—100-stdg. Kochen von Paraorsellinsäure mit Methyljodid und methylalkoholischem Natriummethylat wurde von HER., W., KU. 1.1.2.5.5-Pentamethyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6) (Bd. VII, S. 591), neben einer Verbindung $C_9H_{12}O_2$ (S. 423) und einer Verbindung $C_{11}H_{14}O_4$ (S. 423) erhalten. HER., W., HOR. erhielten bei 80—100-stdg. Kochen von Paraorsellinsäure mit Methyljodid und methylalkoholischem Natriummethylat oder äthylalkoholischem Natriumäthylat 1.1.2.5.5-Pentamethyl-cyclohexen-(2)-dion-(4.6) und den Methylester der 2.6-Dimethoxy-3.4-dimethyl-benzoesäure, daneben bei der Behandlung in methylalkoholischem Natrium-

CO_2H / HO–⟨Benzolring⟩–OH / CH_3

[1]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

methylat 2.5-Dimethyl-resorcin (β-Orcin) (Bd. VI, S. 918), in äthylalkoholischem Natriumäthylat 4.5-Dimethyl-resorcin (Bd. VI, S. 908). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Diazobenzol bei Gegenwart von Soda Benzolazoparaorsellinsäure (Syst. No. 2144) (HEN., DORSCHKY, *B.* **37**, 1423). Läßt sich mit 2 Mol.-Gew. Diazobenzol bei Gegenwart von NaOH zu einem amorphen Diazokörper kombinieren, welcher bei der Spaltung mittels $SnCl_2$ + HCl 2.6-Diamino-3.5-dioxy-1-methyl-benzol liefert (HEN., *B.* **37**, 1413). — $KC_8H_7O_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SEN., BR.). — $Cu(C_8H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser; verliert das Krystallwasser bei 130° (SEN., BR.). — $AgC_8H_7O_4$. Fast unlöslicher Niederschlag (SEN., BR.). — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser; ist bei 110° krystallwasserfrei (SEN., BR.). — $Ba_3(C_8H_5O_4)_2 + 8H_2O$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Krystallpulver (SEN., BR.).

Verbindung $C_9H_{12}O_2$. *B.* Bei 80—100-stdg. Kochen von Paraorsellinsäure mit Methyljodid und methylalkoholischem Natriummethylat, neben 1.1.2.5.5-Pentamethyl-cyclohexen-(2)-dion(-4.6) und der Verbindung $C_{11}H_{14}O_4$ (s. u.) (HERZIG, WENZEL, KURZWEIL, *M.* **24**, 913). — F: 160—162°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Verbindung $C_{11}H_{14}O_4$. *B.* s. o. bei der Verbindung $C_9H_{12}O_2$. — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—117°. In Alkohol wenig löslich (H., W., K., *M.* **24**, 912). — Bei der Verseifung entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 153° (aus Benzol).

2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-benzoesäure, Monomethylätherparaorsellinsäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Monomethylätherparaorsellinsäure-methylester mit wäßr.-alkoh. Kali (H., W., K., *M.* **24**, 897). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169—170°.

2.6-Dimethoxy-4-methyl-benzoesäure, Dimethylätherparaorsellinsäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von Dimethylätherparaorsellinsäure-methylester mit KOH (H., W., K., *M.* **24**, 897). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°.

2.6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure-methylester, Paraorsellinsäure-methylester $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Paraorsellinsäure in äther. Lösung mit Diazomethan (H., W., K., *M.* **24**, 895). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°.

2-Oxy-6-methoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester, Monomethylätherparaorsellinsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Methylester der Dimethyläthersäure aus Paraorsellinsäure-methylester (s. o.) mit Diazomethan (H., W., K., *M.* **24**, 895). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 95—97°. In alkoh. Kalilauge löslich.

2.6-Dimethoxy-4-methyl-benzoesäure-methylester, Dimethylätherparaorsellinsäure-methylester $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben dem Methylester der Monomethyläthersäure aus Paraorsellinsäure-methylester mit Diazomethan (H., W., K., *M.* **24**, 896). — Prismen (aus Alkohol). F: 80—84°. In alkoh. Kalilauge unlöslich.

2.6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester, Paraorsellinsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Wurde erhalten, als man Natriumacetessigester und Propylenbromid in Alkohol unter Druck auf 100° erhitzte und den wäßrigen Auszug des Produktes wochen- bis monatelang mit Schwefelsäure stehen ließ (LIPP, SCHELLER, *B.* **42**, 1962, 1967). — Prismen (aus Petroläther). F: 61°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich. Sodalösung wie auch Natronlauge lösen mit gelblicher Farbe und scheiden beim Neutralisieren den Ester wieder ab. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelviolett gefärbt. — Ammoniakalische Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reduziert. Beim Kochen mit 10%iger Kalilauge entsteht unter Abspaltung von CO_2 und Alkohol Orcin.

21. ***3.5-Dioxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure, 3.5-Dioxy-p-toluylsäure***[1]) $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 4-Methyl-benzoesäure-disulfonsäure-(3.5) (Syst. No. 1585a) mit Kali (WEINREICH, *B.* **20**, 982). — F: 175° bis 176° (W.). Sublimiert in Nadeln (W.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Toluol und Petroläther (W.). — Erhitzen mit Benzoesäure und konz. Schwefelsäure auf 110—120° führt zu 1.3-Dioxy-2-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 469) (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **65**, 183).

CO_2H / HO-⬡-OH / CH_3

22. ***2.4¹-Dioxy-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-4-oxymethyl-benzoesäure, 2.4¹-Dioxy-p-toluylsäure***[1]), ***4-Oxymethyl-salicylsäure***[2]) $C_8H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H / OH / $CH_2\cdot OH$

[1]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

Nitril, 3-Oxy-4-cyan-benzylalkohol $C_8H_7O_2N = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CN$. *B.* Man versetzt eine heiße Lösung von 7 g 3-Nitro-4-cyan-benzylalkohol mit 39,3 ccm n-Kalilauge und dampft die Flüssigkeit ein (BANSE, *B.* **27**, 2169). — Nadeln. F: 169°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

3. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_4$.

1. ***β-[2.4-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 2.4-Dioxy-hydrozimtsäure, Hydroumbellsäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt Umbelliferon (7-Oxy-cumarin; O:CO = 1:2) (Syst. No. 2511) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* **139**, 101, 102). — Körnige Krystalle. Zersetzt sich beim Trocknen über 100° unter Verlust von Wasser. Nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther; löst sich in warmer Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. — Reduziert in der Hitze FEHLINGsche Lösung und in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Mit Bromwasser entsteht ein flockiger Niederschlag. Gibt beim Schmelzen mit Kali Resorcin. — $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°). Weißes Pulver. — $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°). Weißes Pulver.

$CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; -OH ; OH

β-[2.4-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der beiden 2.4-Dimethoxy-zimtsäuren von den Schmelzpunkten 138° und 184° mit Natriumamalgam (WILL, *B.* **16**, 2116). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105°.

2. ***β-[3.4-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4-Dioxy-hydrozimtsäure, Hydrokaffeesäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Hydrokaffeesäure" abgeleiteten Namen. — *V.* In den im Herbst gesammelten Blättern der Zuckerrübe, neben Brenzcatechin (v. LIPPMANN, *B.* **25**, 3220). — *B.* Beim Behandeln von Kaffeesäure (S. 436) mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (HLASIWETZ, *A.* **142**, 354). — Tafeln (aus Wasser). Triklin pinakoidal (HOCKAUF, *M.* **12**, 451; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 580). F: 139° (BAMBERGER, *M.* **12**, 450), 140° (v. L., *B.* **26**, 3063). Leicht löslich in Wasser (HL.). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda dunkelrot wird (HL.). — Liefert beim Erhitzen Brenzcatechin (v. L., *B.* **25**, 3220). Die wäßr. Lösung reduziert leicht FEHLINGsche Lösung und Silbernitratlösung (HL.). — $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) (HL.). — $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) (HL.). — $Pb_3(C_9H_7O_4)_2$ (bei 130°) (HL.).

β α ; $CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; 1 ; 6 2 ; 5 4 3 -OH ; OH

3-Methyläthersäure, Hydroferulasäure $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Digerieren von 4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure (Ferulasäure) mit überschüssigem Natriumamalgam in Wasser auf dem Wasserbad (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 650). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). F: 89—90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, etwas schwieriger in kaltem. Das Ammoniumsalz gibt nur in sehr konz. Lösung mit $CuSO_4$ einen bläulichweißen Niederschlag, der sich in NH_3 mit blauer Farbe löst (Unterschied von Ferulasäure).

4-Methyläthersäure, Hydroisoferulasäure $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-4-methoxy-zimtsäure (Isoferulasäure) mit Natriumamalgam und Wasser (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 656). — Nadeln (aus Wasser). F: 146°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Dimethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Dimethoxy-zimtsäure mit Natriumamalgam in wäßr. (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 653) oder alkal. Lösung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1080). — Nadeln (aus Benzol). Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit Krystallwasser, das bei längerem Liegen an der Luft entweicht. Schmilzt wasserfrei bei 96—97° (T., N.), 97° (P., R.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (T., N.). — Durch Einw. von PCl_5 in Petroläther und Behandlung des entstandenen Chlorids mit $AlCl_3$ oder durch Behandlung der Säure mit P_2O_5 in Benzol entsteht 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 290) (P., R.). — Silbersalz. Krystalle (aus Wasser) (T., N.).

Amid der Dimethyläthersäure $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man stellt aus 3.4-Dimethoxy-hydrozimtsäure in wenig Chloroform mittels PCl_5 das Chlorid her und trägt es in eine mit wenig Natronlauge versetzte verd. Ammoniaklösung ein (PICTET, FINKELSTEIN, *B.* **42**, 1985; *C.* **1910** I, 1621). — Nadeln (aus Benzol). F: 120—121°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Gibt bei Einw. einer KOBr-Lösung auf dem Wasserbade Homoveratrylamin $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (Syst. No. 1869).

α.β-Dibrom-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester, Dimethyläther-α.β-dibrom-hydrokaffeesäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_4Br_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-zimtsäure-äthylester und Brom in Chloroform unter Kühlung (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 164). — Nadeln (aus Petroläther). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kali 3.4-Dimethoxy-phenylpropiolsäure (S. 442).

3. ***β-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-hydracrylsäure, 2.β-Dioxy-hydrozimtsäure, β-Oxy-hydro-o-cumarsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Brom-β-methoxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{13}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Zufügen von pulverisiertem Ätzkali zu einer alkoh. Lösung des entsprechenden Methylesters (s. u.) in der Kälte (WERNER, SCHORNDORFF, *B.* **39**, 30). — Krystalle (aus Ligroin). F: 118°. — $KC_{11}H_{12}O_4Br$. Viereckige, wasserklare, etwas bläulich fluorescierende Krystalle (aus Alkohol).

α-Brom-β-äthoxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{15}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Der entsprechende Äthylester entsteht in öliger Form bei 3-stdg. Kochen von α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (S. 243) mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol; man verseift durch Eintragen von konz. alkoh. Kali in die konz. alkoh. Lösung des Esters (W., SCH., *B.* **39**, 31). — Krystalle (aus Ligroin). F: 103°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in kaltem Ligroin.

α-Brom-β-isopropyloxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{13}H_{17}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[O \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen von α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure mit chlorwasserstoffhaltigem Isopropylalkohol und Verseifen des so entstehenden öligen Esters durch vorsichtiges Erwärmen mit sehr verd. Kalilauge (W., SCH., *B.* **39**, 32). — Prismen (aus Ligroin). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

α-Brom-β-methoxy-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure-methylester $C_{12}H_{15}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen von α.β-Dibrom-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure mit chlorwasserstoffhaltigem absol. Methylalkohol (W., SCH., *B.* **39**, 30). — Krystalle (aus Ligroin). F: 64°.

4. ***β-Oxy-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[3-Oxy-phenyl]-hydracrylsäure, 3.β-Dioxy-hydrozimtsäure, β-Oxy-hydro-m-cumarsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Oxy-β-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{11}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von 5 g β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure (S. 253) mit 10 g einer 10%igen methylalkoholischen Kaliummethylatlösung im geschlossenen Rohr auf 100° (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 170). Beim Erwärmen des entsprechenden Lactons (Syst. No. 2510) mit konz. Kalilauge (EICH., EIN., *A.* **262**, 176). — Blättchen. F: 106°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die in Violett und Braunrot übergeht. Wird von $FeSO_4 + NH_3$ zu 4-Oxy-6-methoxy-3.4-dihydro-carbostyril (NH:CO = 1:2) (Syst. No. 3240) reduziert.

Amid $C_{10}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Übergießen von β-Brom-β-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-propionsäure (s. o.) mit auf 40—50° erwärmtem, überschüssigem alkoh. Ammoniak (EICH., EIN., *A.* **262**, 176). Beim Erwärmen des Lactons der β-Oxy-β-[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2510) mit Ammoniak (EICH., EIN.). — Täfelchen. F: 187—188°. Unlöslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol und Ligroin, löslich in warmem Alkohol und Essigester; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erhitzen in Violett und dann in Rot übergeht.

5. ***β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-hydracrylsäure, 4.β-Dioxy-hydrozimtsäure, β-Oxy-hydro-p-cumarsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Brom-β-äthoxy-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{11}O_4Br_3 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen der alkoh. Lösung der α.β-Dibrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure (S. 247) (ZINCKE, LEISSE, *A.* **322**, 227). — Nädelchen (aus Benzol-Benzin). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, sehr wenig in Benzin.

α-Brom-β-methoxy-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure-methylester $C_{11}H_{11}O_4Br_3 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen einer methylalkoholischen Lösung der α.β-Dibrom-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure und Einleiten von Chlorwasserstoff (Z., L., *A.* **322**, 227). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure und Benzol.

α-Brom-β-methoxy-β-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-propionsäure-methylester $C_{13}H_{13}O_5Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-β-methoxy-β-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-propionsäure-methylester (S. 425) mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Z., L., *A.* **322**, 227). — Nadeln (aus Eisessig). F: 142°.

α-Brom-β-äthoxy-β-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-propionsäure-methylester $C_{14}H_{15}O_5Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 119° (Z., L., *A.* **322**, 228).

6. ***α-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-milchsäure, 2.α-Dioxy-hydrozimtsäure, α-Oxy-hydro-o-cumarsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von 2-Oxy-phenylbrenztraubensäure (Syst. No. 1403) bezw. ihrem Lacton (3-Oxo-dihydrocumarin $C_6H_4<^{CH_2 \cdot CO}_{O—CO}$ (Syst. No. 2479) mit Natriumamalgam (PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* **18**, 1188; vgl. ERLENMEYER jun., STADLIN, *A.* **337**, 289). — Farbloser Sirup. Löst sich in allen Verhältnissen in Wasser (P., W.). — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (P., W.). — $Zn(C_9H_9O_4)_2$. Krystallkrusten (aus Wasser) (P., W.).

7. ***α-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure, 4.α-Dioxy-hydrozimtsäure, α-Oxy-hydro-p-cumarsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

a) Inaktive β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Neben Tyrosin (Syst. No. 1911) beim Behandeln von inakt. 4-Amino-phenylalanin $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ mit überschüssiger salpetriger Säure (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 226). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100°, nicht aber beim Trocknen über H_2SO_4. Die krystallwasserhaltige Säure schmilzt bei 115—122°, wird dann wieder fest und schmilzt von neuem bei 139—140°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 144° und nach raschem Abkühlen wieder bei 139—140°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, schwerer in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, schwer löslich in Äther. — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Krystalle. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$ und ist bei 130—140° wasserfrei. Löslich in Wasser und Alkohol.

b) Linksdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ [1]). *V.* Im Harn bei akuter Leberatrophie (SCHULTZEN, RIESS, *J.* **1869**, 810; *Z.* **1870**, 85). Im Harn bei Phosphorvergiftung (BAUMANN, *H.* **6**, 192). — *B.* Bildet sich, neben linksdrehendem 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH<^{NH \cdot CO}_{CO \cdot NH}$ (Syst. No. 3636) im Harn von mit großen Gaben linksdrehenden Tyrosins gefütterten Kaninchen und wird dem angesäuerten Harn durch Äther entzogen (BLENDERMANN, *H.* **6**, 256). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser), die über H_2SO_4 verwittern (BL.). Verliert das Krystallwasser bei 105—110° (BL.), 130° (SCH., R.). F: 162° (SCH., R.), 162—164° (BL.), 167—168° (BAU.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (BAU.). Löslich in Wasser (BAU.; BL.) und Äther, unlöslich in Benzol (BAU.). $[\alpha]_D$: —18,05° (in Wasser; p = 0,2857) (KOTAKE, *H.* **65** [1910], 399). Färbt sich mit MILLONS Reagens intensiv rot (BAU.; BL.). — Entwickelt bei rascher Destillation (BAU.) oder beim Glühen mit Kalk (SCH., R.) Phenol. — Calciumsalz. Nadeln (SCH., R.).

8. ***α.β-Dioxy-β-phenyl-propionsäure, β-Phenyl-glycerinsäure, α.β-Dioxy-hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Es existieren zwei optisch inaktive β-Phenyl-glycerinsäuren mit den Schmelzpunkten 120—121° und 141°. Über die Spaltung der beiden inaktiven Säuren in ihre optisch aktiven Komponenten vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von RIIBER (*B.* **48**, 823) und RI., BERNER (*B.* **50**, 893). Zur Konfiguration der beiden β-Phenyl-glycerinsäuren vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **39**, 788, RI., *B.* **41**, 2413, ferner die nach Schlußtermin erschienenen Arbeiten von RI. (*B.* **48**, 824), BER., RI. (*B.* **54**, 1945) und BÖESEKEN (*R.* **41**, 199).

a) ***Inaktive β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 120—121°*** $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Neben der inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° (S. 427) und Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) durch Behandeln von inakt.

---

[1]) Die Identität der von SCHULTZEN, RIESS (*Z.* **1870**, 85) und BAUMANN (*H.* **6**, 192) im menschlichen Harn isolierten und für Oxymandelsäure gehaltenen Verbindung mit der linksdrehenden β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von KOTAKE (*H.* **65**, 397; *Journ. Biol. Chem.* **35**, 321; *C.* **1919** I, 389), ELLINGER, KOTAKE (*H.* **65**, 402) und FROMHERZ (*H.* **70**, 351) erwiesen worden.

α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 250) mit wäßr. Natronlauge und Zersetzen der gebildeten inakt. Phenylglycidsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2576) mit verd. Schwefelsäure (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 182; LIPP, *B.* **16**, 1287; vgl. PLÖCHL, B. MAYER, *B.* **30**, 1601, 1607; RIIBER, *B.* **41**, 2413). Aus cis-Zimtsäure-methylester (Bd. IX, S. 594) in absol. Alkohol mit $^1/_2$%igem wäßr. Kaliumpermanganatlösung bei -17^0 bis -15^0 in Gegenwart von Kaliumcarbonat (R., *B.* **41**, 2415). Das Dibenzoat des Äthylesters (F: 109°) (s. u.) entsteht durch Erhitzen des Äthylesters des inakt. Zimtsäuredibromids (Bd. IX, S. 519) mit Silberbenzoat in Toluol (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* **12**, 539; P., B. M., *B.* **30**, 1601), sowie in gleicher Weise aus dem Äthylester des Allozimtsäuredibromids (Bd. IX, S. 520) MICHAEL, *B.* **34**, 3665); man verseift den Ester mit alkoh. Kali (A., K.; P., B. M.). — Nadeln (aus Äther). F: 120° (E. jun., *B.* **39**, 788), 120—121° (P., B. M.), 121° (R., *B.* **41**, 2415). Löslich in etwa 15 Tln. absol. Äther (P., B. M.). Versuche zur Spaltung in die optisch aktiven Komponenten: P., B. M.; vgl. R., BERNER, *B.* **50** [1917], 893. — Beim Stehenlassen mit rauchender Bromwasserstoffsäure wird die bei 156—157° schmelzende inakt. β-Brom-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 257) gebildet (P., B. M.). — Bei mehrtägiger Einw. von Essigsäureanhydrid bei ca. 40° wird ein bei 158° schmelzendes Monoacetat (s. u.) erhalten (P., B. M.). Nach subcutaner Injektion bei Hunden findet sich im Harn Hippursäure neben unveränderter Säure (DAKIN, *Journ. Biol. Chem.* **6**, 242; *C.* **1909** II, 641). — $Cu(C_9H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Blaugrüne Krystallkrusten (P., B. M.). — $AgC_9H_9O_4$. Amorph. Ziemlich leicht löslich in Wasser (A., K.). — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln (P., B. M.). — $Zn(C_9H_9O_4)_2 + 4H_2O$. Warzen (P., B. M.).

Monoacetat $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrtägiges Stehenlassen einer Lösung der inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 120—121° (S. 426) in Essigsäureanhydrid bei etwa 40° (PLÖCHL, B. MAYER, *B.* **30**, 1603). — Krystalle (aus Wasser). F: 158°.

Dibenzoat $C_{23}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei 141° schmelzenden inakt. β-Phenyl-glycerinsäure (s. u.) und Benzoylchlorid bei 150° (LIPP, *B.* **16**, 1289; vgl. PLÖCHL, B. MAYER, *B.* **30**, 1612). — Nadeln (aus Benzol). F: 187° (Zers.); sehr wenig löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Benzol, nicht sehr leicht in Alkohol; leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten (L.).

Dibenzoat des Methylesters $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester des inakt. Zimtsäuredibromids (F: 117°) (Bd. IX, S. 518) und Silberbenzoat in Toluol (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* **12**, 538). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *B.* **12**, 538; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 319). F: 113,5°.

Dibenzoat des Äthylesters $C_{25}H_{22}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man esterifiziert die inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° (s. u.) mit Alkohol + HCl und behandelt den erhaltenen Äthylester mit Benzoylchlorid bei 150° (LIPP, *B.* **16**, 1288). Weitere Bildungen siehe im Artikel β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 120—121° (S. 426). — Krystalle (aus Toluol). Monoklin prismatisch (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* **12**, 539; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 320). F: 108—109° (MICHAEL, *B.* **34**, 3665), 109° (A., K.). — Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (LIPP). — Wird durch alkoh. Kali zur inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 120—121°, durch starke wäßr. Natronlauge vorwiegend zur inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° verseift (PLÖCHL, B. MAYER, *B.* **30**, 1602, 1612).

h) ***Inaktive β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141°*** $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1 Mol.-Gew. trans-Zimtsäure durch 1,5 Mol.-Gew. $KMnO_4$ in alkal. Lösung unter Eiskühlung (FITTIG, RUER, *A.* **268**, 4, 27). Neben der inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 120—121° (S. 426) und Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) durch Behandeln von inakt. α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 250) mit wäßr. Natronlauge und Zersetzen der gebildeten inakt. Phenylglycidsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2576) mit verd. Schwefelsäure (ERLENMEYER sen., LIPP, *A.* **219**, 182; L., *B.* **16**, 1287; vgl. PLÖCHL, B. MAYER, *B.* **30**, 1604, 1607; RIIBER, *B.* **41**, 2413). Beim Verseifen des α.β-Dibenzoyloxy-β-phenyl-propionsäure-äthylesters vom Schmelzpunkt 109° (s. o.) mit starker wäßr. Natronlauge (P., B. M., *B.* **30**, 1612). — Tafeln (aus Wasser), Blättchen (aus Äther oder Benzol). Monoklin (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 389; *J.* **1883**, 1177; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 588). F: 141—142° (Zers.) (F., RU.; P., B. M.), 142—143° (L.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton, sehr wenig in $CHCl_3$ und CS_2, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (F., RU.; P., B. M.; L.), löslich in ca. 75 Tln. absol. Äther von 20° (P., B. M.). — Zerfällt bei 160° in CO_2 und Phenylacetaldehyd (L.). Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte die bei 164—165° schmelzende inakt. β-Brom-α-oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 257) (P., B. M.; vgl. L.). Bei längerem Stehen mit

Essigsäureanhydrid bei ca. 40° wird ein Monoacetat (s. u.) gebildet (P., B. M.). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150° entsteht das Dibenzoat der bei 120—121° schmelzenden inakt. β-Phenyl-glycerinsäure (S. 426) (L.; vgl. P., B. M.). Nach subcutaner Injektion bei Hunden findet sich im Harn neben der unveränderten Säure Hippursäure (DAKIN, *Journ. Biol. Chem.* **6**, 242; *C.* **1909** II, 641). — $Cu(C_9H_9O_4)_2 + H_2O$. Grünblaue Krystallkrusten (P., B. M.). — $AgC_9H_9O_4$. Flocken (aus Wasser) (L.). — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 4 H_2O$. Blättchen (aus Wasser). In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich (F., RU.). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 2 H_2O$. Amorphes Pulver. Leichter löslich in Wasser als das Calciumsalz (F., RU.). — $Zn(C_9H_9O_4)_2 + 4 H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O, das vierte bei 110° (P., B. M.). — $Cd(C_9H_9O_4)_2 + 4 H_2O$. Tafeln (P., B. M.).

Monoacetat $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ oder $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen der Lösung der inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° in Essigsäureanhydrid bei ca. 40° (PLÖCHL, B. MAYER, *B.* **30**, 1605). — Schuppen (aus Wasser). F: 93,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Dibenzoat des Äthylesters $C_{25}H_{22}O_6 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man esterifiziert die inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° mit Alkohol + HCl und behandelt den erhaltenen Äthylester mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge unter Eiskühlung (P., B. M., *B.* **30**, 1606). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge die inakt. β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141°.

c) ***Derivate, von denen ungewiß ist, zu welcher der beiden inaktiven β-Phenyl-glycerinsäuren*** $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ ***sie gehören.***

Inakt. β-Oxy-α-phenoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Benzaldehyd und Natrium auf Phenoxyessigsäure-äthylester in Gegenwart von Äther, neben α-Phenoxy-zimtsäure-äthylester (S. 304) (STOERMER, KIPPE, *B.* **38**, 1955). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 93—94°. Leicht löslich, außer in Ligroin. — Zersetzt sich oberhalb 125° unter Abspaltung von CO_2 und H_2O; ist aber gegen kochende Natronlauge und verd. Schwefelsäure sehr beständig. — Das wasserfreie Natriumsalz zersetzt sich bei ca. 340° unter Bildung von Benzaldehyd und Phenoxyessigsäure. Beim Kochen der Säure mit Acetylchlorid entsteht α-Phenoxy-β-acetoxy-β-phenyl-propionsäure (s. u.). — $NaC_{15}H_{13}O_4 + 5 H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther, sowie in konz. Natronlauge.

Inakt. β-Oxy-α-p-kresoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd und Natrium auf p-Kresoxyessigsäure-äthylester in Gegenwart von Äther, neben α-p-Kresoxy-zimtsäure-äthylester (ST., BIESENBACH, *B.* **38**, 1967). — Nadeln (aus Wasser). F: 122°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid α-p-Kresoxy-zimtsäure.

Inakt. α-Phenoxy-β-acetoxy-β-phenyl-propionsäure $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Oxy-α-phenoxy-β-phenyl-propionsäure (s. o.) mit Acetylchlorid am Rückflußkühler (ST., K., *B.* **38**, 1957). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149°. — Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht α-Phenoxy-zimtsäure.

α.β-Dioxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, β-[4-Nitro-phenyl]-glycerinsäure $C_9H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-phenylglycidsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) (Syst. No. 2576) mit verd. Schwefelsäure (LIPP, *B.* **19**, 2645). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Äther.

9. ***α-[3.4-Dioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4-Dioxy-hydratropasäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dimethoxyhydratropasäure (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5), Jod und rotem Phosphor (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 564). — F: 97°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, unlöslich in Petroläther. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine dunkelgrüne Färbung, die in Braun übergeht. — Besitzt stark reduzierende Eigenschaften.

$CH_3\cdot CH\cdot CO_2H$ (Benzolring mit OH, OH)

α-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 3.4-Dimethoxy-hydratropasäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dimethoxy-hydratropaaldehyd (Bd. VIII, S. 283) mit Ag_2O in alkal. Lösung (B., *A. ch.* [7] **25**, 562). — Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 60°; verliert im Vakuum über H_2SO_4 das Krystallwasser und schmilzt dann bei 52°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird durch

Jodwasserstoffsäure (D: 1,5), Jod und roten Phosphor in 3.4-Dioxy-hydratropasäure (S. 428), durch Oxydation mit Chromsäuremischung in 3.4-Dimethoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 273) übergeführt. — $NaC_{11}H_{13}O_4$. Nadeln (aus Alkohol durch Äther). — $Ca(C_{11}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser, etwas löslich in 90%igem Alkohol.

10. ***a-Oxy-a-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, a-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure, Methyl-[4-oxy-phenyl]-glykolsäure, 4.a-Dioxy-hydratropasäure, 4-Oxy-atrolactinsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$.

a-Oxy-a-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, 4-Methoxy-atrolactinsäure $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methoxy-hydratropasäure (S. 259) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (BOUGAULT, *Bl.* [3] **25**, 854; *A. ch.* [7] **25**, 522, 544). — Krystalle (aus Wasser). F: 129—130°; schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (B., *Bl.* [3] **25**, 855; *A. ch.* [7] **25**, 545). — Geht unter dem Einfluß von siedender Essigsäure oder siedenden verd. Mineralsäuren rasch in 4-Methoxy-atropasäure (S. 306) über (B., *C. r.* **146**, 767; *Bl.* [4] **3**, 1033). Wird durch konz. Salzsäure in der Kälte im Laufe von 48 Stdn. in ein Gemisch von 4-Methoxy-atropasäure und einer Säure $C_{20}H_{20}O_6$ (S. 306), bei Wasserbadtemperatur innerhalb 15—20 Minuten nur in die Säure $C_{20}H_{20}O_6$ verwandelt (B., *C. r.* **146**, 767, 844; *Bl.* [4] **3**, 1033). — $NaC_{10}H_{11}O_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., *Bl.* [3] **25**, 856; *A. ch.* [7] **25**, 547). — $Ca(C_{10}H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$ (B., *Bl.* [3] **25**, 856; *A. ch.* [7] **25**, 547).

11. ***a.β-Dioxy-a-phenyl-propionsäure, a-Phenyl-glycerinsäure, a.β-Dioxy-hydratropasäure, Atroglycerinsäure*** $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot OH)(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man digeriert das Nitril (s. u.) mit konz. Salzsäure, fügt Wasser hinzu und kocht die Lösung kurze Zeit (PLÖCHL, BLÜMLEIN, *B.* **16**, 1292). Beim Behandeln von 3 g a.β-Dibrom-hydratropasäure (Bd. IX, S. 526) mit 30 ccm Natronlauge (enthaltend 4,8 g NaOH) oder einer Lösung von 6,4 g wasserfreier Soda in 30 ccm Wasser, neben wenig Acetophenon (FITTIG, KAST, *A.* **206**, 30, 31). — Warzen (aus Wasser). F: 146°; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (F., K.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2, H_2O und Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) (P., B.) — $Ca(C_9H_9O_4)_2$. Rosettenartige Drusen (aus Wasser) (F., K.). — $Ba(C_9H_9O_4)_2$. Blättchen oder Krusten (F., K.).

Nitril $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot OH)(OH) \cdot CN$. *B.* Beim Versetzen einer auf 0° abgekühlten äther. Lösung von Benzoylcarbinol (Bd. VIII, S. 90) mit 1 Mol.-Gew. KCN und dann mit 1 Mol.-Gew. rauchender Salzsäure (P., B., *B.* **16**, 1292). — Nadeln (aus Äther). Erweicht bei 40° und schmilzt unter Abgabe von HCN bei 55—57°. — Wird von Salzsäure zu Atroglycerinsäure (s. o.) verseift.

12. ***x.x-Dioxy-x-äthyl-benzol-carbonsäure-(1) (?), x.x-Dioxy-x-äthyl-benzoesäure (?), Proteasäure*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot CO_2H$ (?). *V.* In den Blättern, holzigen Zweigen und Blüten von Protea mellifera (Zuckerbusch) (HESSE, *A.* **290**, 319). — Körner (aus Wasser). Schmilzt bei 187° unter Zersetzung (Verlust von CO_2). Unlöslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Äther. — Reduziert in der Siedehitze $AgNO_3$. Mit $FeCl_3$ + wenig $KHCO_3$ entsteht eine blauviolette Färbung. — $PbC_9H_8O_4 + PbO + H_2O$. Gelblicher Niederschlag. Verliert bei 120° H_2O.

13. ***3.5-Dioxy-1.4-dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoesäure, 4.6-Dioxy-p-xylylsäure***[1], ***β-Orcincarbonsäure, Betorcinolcarbonsäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), CO_2H, OH, CH_3 (unten), HO]

4-Oxy-6-methoxy-2.5-dimethyl-benzoesäure[2], **Rhizoninsäure** $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Nach ZOPF, Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 247, ist mit Rhizoninsäure wahrscheinlich identisch die isomere Coccellinsäure von HESSE (*J. pr.* [2] **62**, 447) (Syst. No. 4864). — *B.* Bei Einw. von siedendem Barytwasser auf Rhizonsäure (Barbatinsäure, S. 430), neben β-Orcin (Bd. VI, S. 918) und $BaCO_3$ (H., *B.* **31**, 664; *J. pr.* [2] **58**, 531; *J. pr.* [2] **68**, 15). — Würfel (aus Eisessig), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 186°;

[1]) Bezifferung der p-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 534.

[2]) So formuliert auf Grund der Arbeit von SONN, *B.* **49**, 2589, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

unzersetzt sublimierbar; leicht löslich in Äther, in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol (H., *J. pr.* [2] **58**, 531). Die alkoh. Lösung färbt sich mit wenig $FeCl_3$ blauviolett, mit wenig Chlorkalk dagegen gelb (H., *J. pr.* [2] **58**, 531). — Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure CH_3I, CO_2 und β-Orcin (H., *J. pr.* [2] **58**, 532; **68**, 16). — Salze: H., *J. pr.* [2] **58**, 532. $KC_{10}H_{11}O_4 + H_2O$. Weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{10}H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Hellblaue Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

4.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzoesäure-methylester, Betorcinolcarbonsäure-methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Von PATERNÒ als Atrarsäure, von HESSE anfänglich als Ceratophyllin und Physcianin beschrieben. Identität der verschiedenen Präparate: HESSE, *B.* **30**, 359, 1988; *J. pr.* [2] **57**, 287, 422; **58**, 554, 555, 558. — *B.* Entsteht neben Physciol $C_7H_8O_3$ (Syst. No. 4864) (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 284; **58**, 558) aus Atranorin $C_{19}H_{18}O_8$ (Syst. No. 4864) durch Erhitzen mit Eisessig (H., *J. pr.* [2] **57**, 284) oder mit Sodalösung (H., *A.* **119**, 365; **284**, 188; *J. pr.* [2] **57**, 436), ferner durch Erhitzen mit Wasser auf 150° (PATERNÒ, *G.* **12**, 257; H., *J. pr.* [2] **57**, 284, 287). Entsteht neben entsprechenden Estern der Hämatommsäure $C_9H_8O_5$ (Syst. No. 4864) beim Erhitzen von Atranorin mit Alkoholen (H., *J. pr.* [2] **57**, 289). — Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Eisessig + Wasser). F: 140—141° (P.), 141° (H., *B.* **30**, 1988), 143° (H., *A.* **284**, 189). Unverändert sublimierbar; sehr wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (H., *A.* **284**, 189). Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien (P.; H., *A.* **284**, 190). Die alkoh. Lösung wird von $FeCl_3$ blauviolett, von wenig Chlorkalk blutrot gefärbt (H., *A.* **284**, 189). — Behandlung mit HI nach ZEISEL liefert β-Orcin (H., *J. pr.* [2] **57**, 287).

Erythritäther einer Betorcinolcarboyl-orsellinsäure (?), β-Erythrin, Betaerythrin $C_{21}H_{24}O_{10} = (HO)_3C_4H_6 \cdot O \cdot C_6H(CH_3)_2(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ (?) *V.* In einer verkümmerten Art von Roccella fuciformis Ach. (MENSCHUTKIN, *Bl.* [2] **2**, 424; LAMPARTER, *A.* **134**, 243). Nach ZOPF, Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 146, ist das β-Erythrin vielleicht nur ein Kunstprodukt. — Krystallpulver (aus Alkohol). Enthält 1 Mol. Krystallwasser; wird bei 100° wasserfrei (L.; M.). F: 115—116° (L.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (M.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in β-Pikroerythrin und Orsellinsäure, resp. Orsellinsäureäthylester (L.; M.). — $Pb_2C_{21}H_{20}O_{10}$. Gelatinöser Niederschlag (M.).

β-Pikroerythrin, Betapikroerythrin $C_{13}H_{16}O_6$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von β-Erythrin mit Alkohol, neben Orsellinsäureäthylester (MENSCHUTKIN, *Bl.* [2] **2**, 426; LAMPARTER, *A.* **134**, 246). — Nadeln (aus Wasser). Äußerst löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther (L.; M.). Die ammoniakalische Lösung gibt mit Bleiessig einen Niederschlag; sie reduziert in der Wärme Silberlösung (L.; M.). Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, Erythrit und β-Orcin (L., M.).

Monomethyläther einer Betorcinolcarboyl-betorcinolcarbonsäure, Barbatinsäure, Rhizonsäure $C_{19}H_{20}O_7 = (HO)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(CH_3)_2(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ oder $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(CH_3)_2(OH) \cdot CO_2H$. Identität der Präparate verschiedener Herkunft: HESSE, *J. pr.* [2] **68**, 14. Zur Konstitution vgl. H., *J. pr.* [2] **58**, 533. — *V.* In Rhizocarpon geographicum (L.) DC. f. contiguum Fr. (H., *J. pr.* [2] **58**, 527; *B.* **31**, 663). In Usnea longissima (Ach.) (ZOPF, *A.* **297**, 293; H., *J. pr.* [2] **57**, 235, 237). In Usnea ceratina Ach. (Z., *A.* **324**, 62; H., *J. pr.* [2] **57**, 243; vgl. auch STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **37**, 405; *A.* **203**, 302; über die Natur des Ausgangsmaterials s. ZOPF, Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 237 Anm.). In Usnea dasypoga Ach. (Z., *A.* **324**, 66). Über das Vorkommen in weiteren Usnea-Arten s. HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 240; **65**, 539; **68**, 12; **73**, 124, 128, 131; **76**, 4; vgl. dazu ZOPF, Flechtenstoffe, S. 238, 424. In Alectoria rigida (Vill.) [= Alectoria ochroleuca (Ehrh.)] (Z., *A.* **306**, 298). — Nadeln, Prismen oder Blättchen (aus Benzol), Nadeln (aus Alkohol oder Äther), Prismen (aus Eisessig). F: 184° (HESSE, *J. pr.* [2] **73**, 129), 185° (H., *J. pr.* [2] **58**, 528), 186° (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* **37**, 407; *A.* **203**, 304; H., *J. pr.* [2] **57**, 238), 187° (ZOPF, *A.* **306**, 298). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, leicht in kaltem Chloroform (Z., *A.* **297**, 294), sehr leicht löslich in heißem Aceton (H., *J. pr.* [2] **68**, 13). Löst sich in Natriumdicarbonat (Z., *A.* **324**, 63). — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von β-Orcin und CO_2 (ST., GR.). Barbatinsäure gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) β-Orcin, CO_2 und CH_3I (H., *J. pr.* [2] **58**, 528). Wird durch kochendes Barytwasser in β-Orcin, Rhizoninsäure (S. 429) und CO_2 gespalten (H., *J. pr.* [2] **58**, 531; **68**, 15). — Die alkoh. Lösung der Barbatinsäure wird durch wenig $FeCl_3$ violett gefärbt (Z., *A.* **297**, 294; H., *J. pr.* [2] **57**, 238; **58**, 528). Die alkoh. Lösung wird mit wenig Chlorkalklösung gelblich, mit mehr wieder farblos (H., *J. pr.* [2] **58**, 528). Mikroskopischer Nachweis: ZOPF, *A.* **324**, 59; HESSE, *J. pr.* [2] **68**, 13. — $NaC_{19}H_{19}O_7 + 2H_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (HESSE, *J. pr.* [2] **68**, 13). — $KC_{19}H_{19}O_7$. Weiße Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in heißem 60%igem Alkohol (H., *J. pr.* [2] **58**, 529). —

$KC_{19}H_{19}O_7$ + aq. Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol) (H., *J. pr.* [2] **57**, 238; vgl. *J. pr.* [2] **68**, 14). — $Cu(C_{19}H_{19}O_7)_2$. Apfelgrüne Nädelchen (H., *J. pr.* [2] **57**, 239). — $Cu(C_{19}H_{19}O_7)_2$ + 3 oder 4 H_2O. Grüne Nadeln. Unlöslich in heißem Wasser (H., *J. pr.* [2] **58**, 530). — $AgC_{19}H_{19}O_7$. Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol (H., *J. pr.* [2] **58**, 530). — $Ca(C_{19}H_{19}O_7)_2$. Nadeln. Unlöslich in Wasser (H., *J. pr.* [2] **58**, 530). — $Ba(C_{19}H_{19}O_7)_2$ + $3H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Wasser (H., *J. pr.* [2] **58**, 529; vgl. dagegen *J. pr.* [2] **57**, 239). — $Pb(C_{19}H_{19}O_7)_2$. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol (H., *J. pr.* [2] **58**, 530).

Acetylbarbatinsäure, Acetylrhizonsäure $C_{21}H_{22}O_8$ = $(HO)(CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_{13}H_2O_2(CH_3)_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Barbatinsäure mit überschüssigem Acetanhydrid auf 85° (HESSE, *J. pr.* [2] **68**, 14). — Nadeln (aus Eisessig). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Ligroin. Die saure alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ bräunlichgrüne Färbung.

Barbatinsäure-äthylester, Rhizonsäure-äthylester $C_{21}H_{24}O_7$ = $(HO)_2(CH_3\cdot O)C_{13}H_2O_2(CH_3)_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Zusammensetzung vgl. HESSE, *J. pr.* [2] **68**, 14. — *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit C_2H_5I auf 150° (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 239). — Prismen. F: 132°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Wenig $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung blauviolett.

6-Methoxy-4-[4-oxy-6-methoxy-2.5-dimethyl-benzoyloxy]-2.5-dimethyl-benzoesäure, Dirhizoninsäure $C_{20}H_{22}O_7$, s. nebenstehende Formel. Nach ZOPF, Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 245, ist mit Dirhizoninsäure wahrscheinlich identisch die Coccellsäure $C_{20}H_{22}O_7$ von HESSE (*A.* **284**, 175; *J. pr.* [2] **62**, 447) (s. Syst. No. 4864). — *V.* In Usnea longissima Ach. (HESSE, *J. pr.* [2] **73**, 120); Natur des Ausgangsmaterials nach ZOPF, Flechtenstoffe [Jena 1907], S. 243, fraglich. — Weiße Nadeln. F: 189° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, aus diesen Lösungen durch heißes Wasser ausfällbar. Löslich in warmem Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in CCl_4, unlöslich in Wasser oder Ligroin. — Die alkoh. Lösung gibt mit wenig $FeCl_3$ eine blaue Färbung. — Liefert beim 6-stdg. Kochen mit Barytwasser β-Orcinmethyläther. — $NaC_{20}H_{21}O_7$ + $2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (H.). — $KC_{20}H_{21}O_7$ + $2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — $Cu(C_{20}H_{21}O_7)_2$ (bei 100°). Blaugrüne Blättchen. Kaum löslich in kaltem Wasser (H.). — $Ca(C_{20}H_{21}O_7)_2$ + $3H_2O$. Nadeln (H.). — $Ba(C_{20}H_{21}O_7)_2$ + $2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser (H.).

(Formel: HO-C₆H(CH₃)(O·CH₃)-CO·O-C₆H(CH₃)(O·CH₃)-CO₂H [1])

14. ***3.5-Dioxy-1.2-dimethyl-benzol-carbonsäure-(4), 2.6-Dioxy-3.4-dimethyl-benzoesäure, 2.6-Dioxy-asymm.-o-xylylsäure*** [2] $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, OH, CO_2H, HO)

2.6-Dimethoxy-3.4-dimethyl-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des zugehörigen Methylesters (s. u.) mit alkoh. Kali (HERZIG, WENZEL, HORNSTEIN, *M.* **27**, 791). — Quadratische Blättchen (aus Benzol). F: 183° (Zers.).

Methylester $C_{12}H_{16}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei 80—100-stdg. Kochen von Paraorsellinsäure (S. 422) mit Methyljodid und methylalkoholischem Natriummethylat oder äthylalkoholischem Natriumäthylat (H., W., Ho., *M.* **27**, 789, 791, 794). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 84°.

15. ***2.6-Dioxy-3.5-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.6-Dioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2.6-Dioxy-symm.-m-xylylsäure*** [3], ***m-Xylorcincarbonsäure*** $C_9H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Xylorcin (Bd. VI, S. 912) mit 4 Tln. $NaHCO_3$ und 5 Tln. H_2O auf 130° (v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2323). — Säulen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 196° unter Entwicklung von CO_2. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, OH, H_3C, CH_3)

---

[1]) Die Einzelheiten der Konstitution folgen erst aus der Literatur nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910]; s. SONN, *B.* **49**, 2589; CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. III [Jena 1921], S. 398.

[2]) Bezifferung der asymm. o-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 535.

[3]) Bezifferung der symm. m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_4$.

1. ***α-Oxy-γ-[4-oxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-[4-oxy-phenyl]-buttersäure, β-[4-Oxy-benzyl]-milchsäure*** $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

α-Oxy-γ-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure, β-Anisyl-milchsäure $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Anisalbrenztraubensäure mittels Natriumamalgams im geringen Überschuß, neben α-Oxy-β-anisal-propionsäure (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 181 Anm.). — F: 116—117°.

2. ***β.γ-Dioxy-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, β.γ-Dioxy-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Infolge der Anwesenheit von zwei asymm. Kohlenstoffatomen sind zwei diastereoisomere inaktive Formen möglich.

a) In freiem Zustande beständige β.γ-Dioxy-γ-phenyl-buttersäure. *B.* Das entsprechende Lacton $C_6H_5 \cdot HC \cdot CH(OH) \cdot CH_2$ / O———CO (Syst. No. 2510) vom Schmelzpunkt 76° entsteht, wenn man 1 Mol.-Gew. β-Benzal-propionsäure (Bd. IX, S. 612) in alkal. Lösung bei 0° allmählich mit Kaliumpermanganatlösung (1 Mol.-Gew.) versetzt, filtriert, das mit Schwefelsäure nahezu neutralisierte und dann eingeengte Filtrat mit überschüssiger Salzsäure versetzt, mit Äther ausschüttelt, den nach dem Verdunsten des Äthers verbleibenden Rückstand in heißem Wasser löst und nach Zusatz von wenig verd. Salzsäure kurze Zeit kocht; aus dem Lacton erhält man die freie Säure, indem man eine Stunde lang mit Barytwasser am Rückflußkühler kocht und nach dem völligen Erkalten mit verd. Salzsäure versetzt (FITTIG, OBERMÜLLER, *A.* **268**, 44, 46). — Tafeln (aus Äther). Monoklin prismatisch (GOLLER, *A.* **268**, 47; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 626). F: 117°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther, Chloroform, CS_2, Ligroin und Benzol (F., O.). — Liefert bei 100° und auch schon beim Kochen mit Wasser (besonders salzsäurehaltigem) das Lacton zurück (F., O.). — Geht im Organismus der Katze nach subcutaner Injektion in Hippursäure über (DAKIN, *C.* **1908** II, 1885). — $AgC_{10}H_{11}O_4$. Flockiger Niederschlag (F., O.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_4)_2$. Blättchen (F., O.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_4)_2 + H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (F., O.).

b) In freiem Zustande unbeständige β.γ-Dioxy-γ-phenyl-buttersäure. *B.* Das entsprechende Lacton $C_6H_5 \cdot HC \cdot CH(OH) \cdot CH_2$ / O———CO (Syst. No. 2510) vom Schmelzpunkt 93—94° entsteht bei eintägigem Stehen von β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 540) mit verd. Sodalösung (FITTIG, OBERMÜLLER, SCHIFFER, *A.* **268**, 77). Das Lacton entsteht auch, wenn man β-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure (Syst. No. 1404) in wäßr. Lösung mit 2½%igem Natriumamalgam schüttelt und das Filtrat mit H_2SO_4 übersättigt (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 496). Das Lacton liefert beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der Säure (F., O., SCH.). Die freie Säure konnte aus dem Bariumsalz nicht isoliert werden, statt ihrer wird wieder das Lacton erhalten (F., O., SCH.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_4)_2$. Pulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (F., O., SCH.).

3. ***α-[3.4-Dioxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-isobuttersäure*** $C_{10}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit $CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, OH, OH)

3-Methyläthersäure, Hydrohomoferulasäure $C_{11}H_{14}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Homoferulasäure (4-Oxy-3-methoxy-α-methylzimtsäure) mit Natriumamalgam (TIEMANN, KRAAZ, *B.* **15**, 2070). — Krystalle (aus Wasser). F: 114—115°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethyläthersäure $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Dimethoxy-α-methyl-zimtsäure mit Natriumamalgam (T., K., *B.* **15**, 2072). — Krystallmasse. F: 58—59°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4. ***α-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-isobuttersäure*** $C_{10}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von 10 g Anisaldehyd mit 14 g α-Brom-propionsäure-äthylester, gelöst in 40 ccm Benzol, bei Gegenwart von granuliertem Zink (5 g) und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, EVANS, *A.* **357**, 76). — Kp_{13}: 235—245°.

5. ***2.4¹-Dioxy-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure, 2.4¹-Dioxy-cuminsäure*** [1]), ***4-[α-Oxy-isopropyl]-salicylsäure*** [2]) $C_{10}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert eine alkal. Lösung von carvacrylschwefelsaurem Kalium oder monocarvacrylphosphorsaurem Kalium (Bd. VI, S. 531) mit 5%iger Permanganatlösung und erhitzt die filtrierte Lösung nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* **19**, 3310). — Nadeln (aus Wasser). F: 130—135° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, löslich in heißem, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in CS_2. — Wird durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor zu 4-Isopropyl-salicylsäure (S. 271) reduziert. — Geht durch Erhitzen auf 150° oder durch Erwärmen mit verd. Salzsäure in 4-Isopropenyl-salicylsäure, beim Kochen mit stärkerer Salzsäure in polymere 4-Isopropenyl-salicylsäure (S. 312) über. — $Cu(C_{10}H_{11}O_4)_2 + H_2O$. Grüne Prismen. Schwer löslich in warmem Wasser. — $AgC_{10}H_{11}O_4$. Schwer lösliche Nadeln.

[Formel: CO_2H oben, OH in 2-Stellung, $HO\cdot C(CH_3)_2$ unten]

6. ***3.4¹-Dioxy-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Oxy-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure, 3.4¹-Dioxy-cuminsäure*** [1]) $C_{10}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (Syst. No. 1911) mit salpetriger Säure (WIDMAN, *B.* **17**, 722). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F: 173°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Äther, sehr leicht in Alkohol. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. — Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert.

[Formel: CO_2H oben, OH in 3-Stellung, $HO\cdot C(CH_3)_2$ unten]

7. ***3.6-Dioxy-2.4.5-trimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.6-Dioxy-2.4.5-trimethyl-benzoesäure, eso-Dioxy-durylsäure*** $C_{10}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pseudocumochinon-eso-carbonsäure $CH_3\cdot C{<}^{CO\cdot C(CH_3)}_{C(CH_3)\cdot CO}{>}C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1311) beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge oder besser durch Erhitzen mit wäßr. schwefliger Säure im geschlossenen Rohr (NEF, *A.* **237**, 14). — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 210°. Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Wird von Eisenchlorid oder von Salpetersäure (D: 1,4) zu Pseudocumochinon-eso-carbonsäure zurückoxydiert. Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft rasch gelb, rot und schließlich tief violett.

[Formel: CO_2H oben, HO, CH_3, CH_3, OH, CH_3 am Ring]

Äthylester $C_{12}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen des Äthylesters der Pseudocumochinon-eso-carbonsäure mit wäßr. schwefliger Säure auf 60° (NEF, *A.* **237**, 15). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 109°. Löslich in den üblichen Solvenzien, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_4$.

1. ***β.γ-Dioxy-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, β.γ-Dioxy-δ-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in Form ihres Natriumsalzes beim Behandeln einer soda- oder natronalkalischen Lösung von γ-Benzylvinylessigsäure (Bd. IX, S. 621) mit 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$ bei 0° (FITTIG, MAYER, *A.* **268**, 51). Die freie Säure wird erhalten, wenn man zu der auf 0° abgekühlten, konz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes vorsichtig eine zur vollständigen Zersetzung des Salzes nicht ausreichende Menge auf 0° abgekühlter verd. Salzsäure gibt und rasch mit Äther ausschüttelt (F., M., *A.* **283**, 338). — Nadeln (aus Äther). Schwer löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Wasser (F., M., *A.* **283**, 338). — Geht beim Erhitzen für sich auf 100° oder beim Erhitzen mit Wasser (besonders salzsäurehaltigem) in das entsprechende Lacton $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2$ / O——CO (Syst. No. 2510) über (F., M., *A.* **283**, 338, 339). — $AgC_{11}H_{13}O_4$. Schwer lösliche Nadeln (F., M., *A.* **268**, 54). — $Ca(C_{11}H_{13}O_4)_2 + H_2O$. Krystallkugeln (F., M., *A.* **268**, 54). — $Ba(C_{11}H_{13}O_4)_2$. Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser (F., M., *A.* **268**, 53).

2. ***α.β-Dioxy-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, α.β-Dioxy-δ-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer soda- oder natronalkalischen Lösung von γ-Benzyl-crotonsäure (Bd. IX, S. 621) mit 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$ bei 0° (FITTIG, MAYER, *A.* **283**, 339). — Nadeln (aus Wasser). F: 156,5°. Leicht

[1]) Bezifferung der Cuminsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.
[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

löslich in Wasser, sehr schwer in Äther. — Bleibt beim Kochen mit verd. Salzsäure unverändert. — $AgC_{11}H_{13}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ca(C_{11}H_{13}O_4)_2 + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{11}H_{13}O_4)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

3. ***α-Oxy-β-methyl-α-[4-oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β-[4-oxy-phenyl]-hydracrylsäure*** $C_{11}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

α.α-Dimethyl-β-[4-methoxy-phenyl]-hydracrylsäure $C_{12}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit Barytwasser oder 6—10%iger Kalilauge (BAIDAKOWSKI, Ж. **35**, 491; *C.* **1903** II, 566). — Krystalle. F: 110°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in Wasser — $NaC_{12}H_{15}O_4 + 4H_2O$. — $KC_{12}H_{15}O_4 + H_2O$. — $Ba(C_{12}H_{15}O_4)_2 + 4H_2O$.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert Anisaldehyd und α-Brom-isobuttersäure-äthylester mittels des Zinkkupferpaares und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (B., Ж. **35**, 489; *C.* **1903** II, 566). — Nadeln. F: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser.

6. Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$ =

```
       CH3                                         CH3
       |                                           |
  H2C/ C \CH/CH2\C·OH                        H2C/ C \CH/CH2\CO
   |                                   bezw.  |
HO·HC\ C /CH\CH2/C·CH(CH3)·CO2H          HO·HC\ C /CH\CH2/CH·CH(CH3)·CO2H
       |                                           |
       CH3                                         CH3
```

s. Syst. No. 1399.

Diacetyl-hydrosantonsäure-methylester $C_{20}H_{28}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 2 g Hydrosantonsäure-methylester (Syst. No. 1399) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und einer Spur Chlorzink (HARRIES, STÄHLER, *B.* **37**, 260). — Blättchen (aus Alkohol). F: 151°.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. ***β-[2.4-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4-Dioxy-zimtsäure, Umbellsäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Umbellsäure" abgeleiteten Namen. — *B.* Man erwärmt 3 Tle. 7-Oxy-cumarin (Umbelliferon) $HO-C_6H_3<{-CH=CH \atop -O-CO}$ (Syst. No. 2511) mit 100 Tln. Wasser und 5 Tln. Kalilauge ¼ Stunde auf 70° (TIEMANN, REIMER, *B.* **12**, 994; POSEN, *B.* **14**, 2745). — Gelbliches Pulver. Bräunt sich bei 240° und ist bei 260° völlig zersetzt (P.). Löslich in Alkohol und in warmem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}88\times 10^{-5}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 277). — Sehr leicht zersetzlich; verharzt schon bei längerem Kochen der wäßr. Lösung (P.). Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silbernitratlösung (P.). Gibt mit Eisenchlorid einen schmutzig-braunen und mit Bromwasser einen gelben Niederschlag (P.). — Das Calcium- und Bariumsalz sind löslich in Wasser, das Blei- und Kupfersalz sind unlöslich in Wasser (P.).

(Formel: β α $CH:CH\cdot CO_2H$ am Benzolring, Stellung 1; OH in 2; OH in 4.)

2-Oxy-4-methoxy-zimtsäure, 4-Methyläther-umbellsäure $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Methoxy-cumarin (Umbelliferonmethyläther) mit 5—6 Tln. alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 150—160° (BARTH, HERZIG, *M.* **10**, 165). — Nadeln (aus Wasser). F: 180—185° (Zers.).

2.4-Dimethoxy-zimtsäure, Dimethylätherumbellsäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

a) α-Form. *B.* Man läßt 5 g 7-Methoxy-cumarin (Umbelliferonmethyläther) mit einer Lösung von 4 g KOH in 50 ccm Methylalkohol und 10 g Methyljodid 12—18 Stunden kalt stehen (WILL, *B.* **16**, 2115; W., BECK, *B.* **19**, 1778). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (W.). — Wandelt sich beim Kochen für sich oder

mit Salzsäure in die β-Form (s. u.) um (W.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte zuerst 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und dann 2.4-Dimethoxy-benzoesäure (W.). Wird von Natriumamalgam in 2.4-Dimethoxy-hydrozimtsäure übergeführt (W.). — $Ca(C_{11}H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle (W., B.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Nadeln (W., B.).

b) β-Form. *B.* Beim Erhitzen der α-Form (S. 434) für sich oder mit Salzsäure (WILL, *B.* **16**, 2116). Bei der Behandlung von 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 162). Der Methylester (s. u.) entsteht beim Eindampfen von 1 Mol.-Gew. 7-Methoxy-cumarin (Umbelliferonmethyläther) mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit Methylalkohol und Erhitzen der methylalkoholischen Lösung mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 100°; man verseift den Methylester mit alkoh. Kali (TIEMANN, WILL, *B.* **15**, 2079, 2080). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 184° (T., W.), 186° (P., SCH.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (T., W.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (T., W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (T., W.). — Verhält sich gegen $KMnO_4$ und gegen Natriumamalgam wie die α-Form (S. 434) (W.; T., W.).

2.4-Diäthoxy-zimtsäure, Diäthylätherumbellsäure $C_{13}H_{16}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

a) α-Form. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 7-Äthoxy-cumarin (Umbelliferonäthyläther) mit 1 Mol.-Gew. Äthyljodid und 2 At.-Gew. Natrium, gelöst in absol. Alkohol, im geschlossenen Rohr auf 100° (WILL, BECK, *B.* **19**, 1780). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 106,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Geht bei längerem Kochen unter teilweiser Zersetzung in die β-Form (s. u.) über.

b) β-Form. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 2,5 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol, mit 10 g 7-Äthoxy-cumarin (Umbelliferonäthyläther) und 9 g Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 150° (WILL, BECK, *B.* **19**, 1780). Die α-Form der 2.4-Diäthoxy-zimtsäure (s. o.) wandelt sich bei längerem Kochen unter teilweiser Zersetzung in die β-Form um (W., B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther. Löst sich in Alkohol schwerer als die α-Form. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

2.4-Dimethoxy-zimtsäure-methylester, Dimethylätherumbellsäure-methylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Eindampfen von 1 Mol.-Gew. 7-Methoxy-cumarin (Umbelliferonmethyläther) mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit Methylalkohol und Erhitzen der methylalkoholischen Lösung mit 2 Mol.-Gew. CH_3I im geschlossenen Rohr auf 100° (TIEMANN, WILL, *B.* **15**, 2079). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°. Destilliert oberhalb 360°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kali die β-Form der 2.4-Dimethoxy-zimtsäure (s. o.).

2.4-Dimethoxy-zimtsäure-äthylester, Dimethylätherumbellsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit Äthylacetat und Natrium (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 162). Durch Esterifizieren der β-Form der 2.4-Dimethoxy-zimtsäure mit Alkohol + Schwefelsäure (P., SCH.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. Kp_{13}: 208—212°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Petroläther.

2. ***β-[2.5-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.5-Dioxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von o-Cumarsäure in alkal. Lösung mit Kaliumpersulfat und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 391). — Krystalle (aus Wasser). F: 207° (Zers.). Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine schmutziggrüne Färbung. — Reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung in der Kälte.

[Formel: Benzolring mit $CH:CH \cdot CO_2H$, OH und HO]

5-Oxy-2-methoxy-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Methoxy-zimtsäure-diazoniumnitrat-(5) (Syst. No. 2199) mit Wasser (SCHNELL, *B.* **17**, 1386). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 179—180°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, gut löslich in heißem, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

2.5-Dimethoxy-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 5 g 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit 8 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat im Ölbad auf 180° (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2355). Bei der Einw. eines Überschusses von Dimethylsulfat auf eine siedend heiße Lösung der 2.5-Dioxy-zimtsäure in viel Natronlauge (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 392). Durch Behandeln des Kaliumsalzes der 5-Oxy-2-methoxy-zimtsäure in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid und Verseifen des gebildeten Esters mit Kalilauge (SCHNELL, *B.* **17**, 1387). — Hellgelbe oder gelblichgrüne Nadeln (aus Wasser). F: 143° (SCH.; N., F.), 147° (K., B.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien, unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe (K., B.).

Fluoresciert in Äther und in Ligroin violett, in Benzol, Chloroform, Aceton blauviolett, in Alkohol himmelblau und in Eisessig blaugrün (K., *B.* **40**, 2349). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Natriumcarbonatlösung in der Kälte 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd (SCH.).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 2.5-Dimethoxy-zimtsäure (S. 435) (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2355). — Stark lichtbrechende, blau fluorescierende Flüssigkeit von schwach gelblichgrüner Farbe; Kp_{20}: 216° (unkorr.); D_{25}^{25}: 1,1357; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (K., B.). Über Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. K., *B.* **41**, 4401.

3. ***β-[3.4-Dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Dioxy-zimtsäure, Kaffeesäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Kaffeesäure" abgeleiteten Namen. — *V. und B.* Findet sich im Überwallungsharz der Schwarzkiefer (Pinus Laricio Poir.) (BAMBERGER, *M.* **12**, 444) und der Lärche (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* **18**, 502). Im Schierling (Conium maculatum) (A. W. HOFMANN, *B.* **17**, 1922). In der Rinde von Cinchona cuprea (KÖRNER, *B.* **15**, 2624). Wird bei der Spaltung der in den Kaffeebohnen vorkommenden Chlorogensäure $C_{32}H_{38}O_{19}$ (Syst. No. 4865) mit wäßr. Kalilauge (GORTER, *A.* **358**, 329; **359**, 217; vgl. HLASIWETZ, *A.* **142**, 221; KUNZ-KRAUSE, *Ar.* **231**, 613; *B.* **30**, 1617) oder mit Penicillium- und Mucor-Arten (GORTER, *Ar.* **247**, 189), neben linksdrehender Chinasäure (S. 535) (G.) erhalten. Bildet sich bei 10-stdg. Erwärmen von 3 g Protocatechualdehyd (Bd. VIII, S. 246) mit 3 g Malonsäure und 2 g Eisessig (HAYDUCK, *B.* **36**, 2935). Bei Einw. von wäßr. Pyridinlösung auf 3.4-Carbonyldioxy-benzalmalonsäure $OC<O_2>C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ (Syst. No. 2897) (PAULY, NEUKAM, *B.* **40**, 3494). Diacetylkaffeesäure entsteht beim Kochen von 2 Tln. Protocatechualdehyd mit 2 Tln. geschmolzenem Natriumacetat und 6 Tln. Essigsäureanhydrid; man verseift sie mit heißer Kalilauge (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 657). — Gelbe Prismen und Blättchen (aus Wasser), gelbe Nadeln (aus Äther + Aceton). Krystallisiert aus verd. wäßr. Lösung mit 1 Mol. H_2O, aus konzentrierter wasserfrei (B.). F: 194—195° (G., *A.* **359**, 220), 195° (B.), 198° (korr.) (P., NEU.), 203—205° (HAY.), 209° (v. LIPPMANN, *B.* **31**, 676), 213° (Zers.) (A. W. H.). Sintert bei 185° und ist bei 200° völlig zersetzt (KU.-KR., *Ar.* **231**, 633). Zur Verschiedenheit der Schmelzpunktangaben vgl. P., NEU., *B.* **40**, 3494 Anm. 3. Leicht löslich in Alkohol (HL.; A. W. H.; v. LI.) und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Äther (v. LI.). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen rotbraun werdender Farbe (HL.). Die Lösungen in Alkalien sind gelb (A. W. H.; P., NEU.) und bräunen sich an der Luft (HL.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt; auf Zusatz von Soda wird die Lösung blau und dann rotviolett (HL.; A. W. H.; G.). — Liefert beim Erhitzen auf 200° polymeres (?) Vinylbrenzcatechin (Bd. VI, S. 954) (KU.-KR., *Ar.* **231**, 633; *B.* **30**, 1618; vgl. P., NEU., *B.* **40**, 3492). Entwickelt bei der trocknen Destillation Brenzcatechin (HL.; v. LI.). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert (HL.). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung, wohl aber Silbernitratlösung in der Wärme (HL.). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrokaffeesäure (S. 424) über (HL.). Gibt beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure (HL.) und dann Brenzcatechin (HL.; A. W. H.). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Kaffeesäure mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. KOH in Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 120° entstehen 4-Methyläther-kaffeesäure-methylester und Dimethylätherkaffeesäure-methylester (T., NA., *B.* **11**, 654). Kaffeesäure spaltet beim Erhitzen mit Anilin auf 110—120° CO_2 ab unter Bildung von polymerem (?) Vinylbrenzcatechin (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 80). — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Krystalldrusen (HL.). — $Sr(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Gelbliche Krystallkrusten (HL.). — $Ba(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Bernsteingelbe Prismen (HL.). — $Ba_3(C_9H_5O_4)_2 + 9H_2O$. Gelbe Blättchen. In Wasser sehr wenig löslich; färbt sich an der Luft rasch dunkel (HL.). — $Pb_3(C_9H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Citronengelber amorpher Niederschlag (HL.).

[Formel: $\overset{\beta}{C}H:\overset{\alpha}{C}H \cdot CO_2H$ in Stellung 1, OH in 3 und 4 des Benzolrings]

4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure, 3-Methyläther-kaffeesäure, Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Ferulasäure" abgeleiteten Namen. — *V. und B.* Findet sich im Überwallungsharz der Schwarzkiefer (Pinus Laricio Poir.) (BAMBERGER, *M.* **12**, 452). Im Harz von Asa foetida (Ferulaharz) als freie Säure (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **138**, 64), sowie mit Harzalkohol verestert (TSCHIRCH, POLÁŠEK, *Ar.* **235**, 125). Im Umbelliferen-Opopanax frei zu 0,216% und als Ester von Harzalkohol (Oporesinotannol; Syst. No. 4745) (TSCHIRCH, KNITL, *Ar.* **237**, 258). Ferulasäure wurde auch beim Kochen des Krautes von Ajuga Iva mit Kalkwasser erhalten (PONTI, *G.* **39** II, 350). Entsteht beim Kochen von Homoeriodictyol (Bd. VIII, S. 544) mit Kalilauge, neben Phloroglucin (POWER, TUTIN, *Soc.* **91**, 892). Bildet sich durch Behandeln von salzsaurer 4-Amino-3-methoxy-zimtsäure mit Natriumnitrit und Erhitzen des entstandenen

[Formel: $\overset{\beta}{C}H:\overset{\alpha}{C}H \cdot CO_2H$ in Stellung 1, $O \cdot CH_3$ in 3, OH in 4 des Benzolrings]

Diazoniumsalzes mit Wasser (ULRICH, D. R. P. 32914; *Frdl.* **1**, 588). Bei 5—6-stdg. Erhitzen von Vanillin oder Vanillinacetat mit 5 Tln. wasserfreiem Natriumacetat und 15 Tln. Essigsäureanhydrid erhält man Acetylferulasäure (s. u.); man verseift sie durch Kochen mit Natronlauge (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 647; vgl. TIE., *B.* **9**, 54, 416). — Isolierung der Ferulasäure aus Ferulaharz s. HL., BARTH. — Stark lichtbrechende Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168—169° (TIE., *B.* **9**, 416), 169° (BAM.; TSCH., K.), 170° (POW., TU.; PON.). Fast unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, weniger leicht in Äther (HL., BARTH), wenig in Benzol und Ligroin, sehr leicht in Essigester (PON.). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber, beim Erwärmen bräunlichrot werdender Farbe (HL., BARTH). Sehr leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe (HL., BARTH). — Reduziert FEHLINGsche Lösung erst beim Kochen; Silbernitrat wird von der wäßr. Lösung der Säure nur nach längerem Kochen reduziert (TIE., N.). Gibt bei der Oxydation Vanillin und Vanillinsäure (TIE., *B.* **9**, 420). Wird von Natriumamalgam in Hydroferulasäure (S. 424) übergeführt (TIE., N.). Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali Protocatechusäure, neben etwas Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure (HL., BARTH). — $NH_4C_{10}H_9O_4 + H_2O$. Gelbliche Krystalle (HL., BARTH). — $K_2C_{10}H_8O_4$ (bei 110°). Gelbe Krystallmasse. Löslich in heißem Alkohol (HL., BARTH). — $AgC_{10}H_9O_4$. Citronengelber Niederschlag (HL., BARTH).

3-Oxy-4-methoxy-zimtsäure, 4-Methyläther-kaffeesäure, Isoferulasäure, Hesperetinsäure $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, von den Namen „Isoferulasäure" und „Hesperetinsäure" abgeleiteten Namen. — *V.* Im Rhizom von Cimicifuga racemosa (FINNEMORE, *C.* **1909** II, 1670). — *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Kaffeesäure (S. 436) mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. KOH in Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 120° entstehen Isoferulasäuremethylester und Dimethylätherkaffeesäuremethylester; aus dem Reaktionsprodukt destilliert man den Methylalkohol ab, nimmt den Rückstand mit Äther auf und schüttelt die Lösung mit verd. Kalilauge, wodurch Isoferulasäuremethylester ausgezogen wird, während Dimethylätherkaffeesäuremethylester in Äther gelöst bleibt. Zur Verseifung erhitzt man die alkal. Lösung des Isoferulasäuremethylesters kurze Zeit zum Sieden, läßt erkalten und säuert mit Salzsäure an (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 654). Isoferulasäure entsteht neben Phloroglucin beim Kochen von 1 Tl. Hesperetin (Bd. VIII, 544) mit einer Lösung von 3 Tln. KOH in 10 Tln. Wasser (HOFFMANN, *B.* **9**, 686; TIEMANN, WILL, *B.* **14**, 953). — Weiße Nadeln oder Prismen. F: 225° (H.), 228° (T., W.). Unlöslich in Ligroin, wenig löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T., W.). — Wird von Natriumamalgam und Wasser in Hydroisoferulasäure (S. 424) übergeführt (T., N.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure, neben Essigsäure (H.). — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösung ist farblos (T., N.). — $AgC_{10}H_9O_4$. Niederschlag. Sehr schwer löslich (T., W.). — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Weiße Nadeln (T., W.).

β α
CH:CH·CO_2H
(Benzolring, Stellungen 1–6; 3: OH; 4: O·CH_3)

3.4-Dimethoxy-zimtsäure, Dimethylätherkaffeesäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 164; PICTET, FINKELSTEIN, *B.* **42**, 1985; *C.* **1910** I, 1621). Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Kaffeesäure (S. 436), Ferulasäure (S. 436) (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 652) oder Isoferulasäure (s. o.) (TIEMANN, WILL, *B.* **14**, 959) mit Ätzkali und Methyljodid in Methylalkohol; man verseift den Ester mit siedender Kalilauge (T., W.). Der Äthylester entsteht bei der Einw. von fein verteiltem Natrium auf 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Essigsäureäthylester (PE., SCH., *Soc.* **85**, 164; PE., ROBINSON, *Soc.* **91**, 1079); man verseift den Ester mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Methylalkohol (PE., R.). — Nadeln (aus Wasser, verd. Alkohol oder aus Essigsäure). F: 180° (PE., SCH.), 180—181° (T., N.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (T., N.). — Wird von $KMnO_4$ zu Dimethylätherprotocatechusäure oxydiert (T., W.), von Natriumamalgam in Dimethylätherhydrokaffeesäure (S. 424) übergeführt (T., N.).

4-Methoxy-3-acetoxy-zimtsäure, Acetylisoferulasäure, Acetylhesperetinsäure $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Isoferulasäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, WILL, *B.* **14**, 963). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 199°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird von $KMnO_4$ zu Isovanillinacetat (Bd. VIII, S. 258) und Acetylisovanillinsäure (S. 395) oxydiert.

3-Methoxy-4-acetoxy-zimtsäure, Acetylferulasäure $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 5—6-stdg. Kochen von 5 Tln. Vanillin (Bd. VIII, S. 247) oder Vanillinacetat (Bd. VIII, S. 258) mit 5 Tln. Natriumacetat und 15 Tln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 647, vgl. T., *B.* **9**, 54, 416). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 196° bis 197°; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T., N.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung Vanillinacetat und Acetylvanillinsäure (T., N.).

Bei der Oxydation mit Kaliumchromat entsteht Vanillinacetat (MEISSNER, D. R. P. 17107; vgl. *Frdl.* 1, 584). Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Ferulasäure und Essigsäure (T., N.).

3.4-Diacetoxy-zimtsäure, Diacetylkaffeesäure $C_{13}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Kaffeesäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 656). Eine weitere Bildung siehe im Artikel Kaffeesäure S. 436. — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 190—191° (T., N.), 191—192° (GORTER, *A.* 359, 219). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T., N.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Kaffeesäure (T., N.).

3.4-Dibenzoyloxy-zimtsäure, Dibenzoylkaffeesäure $C_{23}H_{16}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Dibenzoyloxy-benzalmalonsäure (Syst. No. 1164) auf 210° (HAYDUCK, *B.* 36, 2935). — Nadeln (aus Eisessig). F: 204—206°.

3-Oxy-4-methoxy-zimtsäure-methylester, 4-Methyläther-kaffeesäure-methylester, Isoferulasäure-methylester, Hesperetinsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO) \cdot C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Isoferulasäure, Methylalkohol und HCl (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 967). Eine weitere Bildung s. im Artikel Isoferulasäure (S. 437). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

3.4 - Dimethoxy - zimtsäure - methylester, Dimethylätherkaffeesäure - methylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4 Tln. Isoferulasäure mit 2,6 Tln. KOH und 8 Tln. Methyljodid in Methylalkohol (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 959). Eine weitere Bildung s. im Artikel Isoferulasäure. — Prismen. F: 64°.

3.4 - Dimethoxy - zimtsäure - äthylester, Dimethylätherkaffeesäure - äthylester $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Essigsäureäthylester durch Schütteln mit fein verteiltem Natrium (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* 85, 164). — Platten (aus Petroläther). F: 59°. Kp_{13}: 196—197°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther. — Reagiert mit Brom in Chloroform unter Bildung von $\alpha.\beta$-Dibrom-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester.

3.4 - Dibenzoyloxy - zimtsäure - äthylester, Dibenzoylkaffeesäure - äthylester $C_{25}H_{20}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absol.-alkoh. auf —18° abgekühlte Lösung der Dibenzoylkaffeesäure (s. o.) (HAYDUCK, *B.* 36, 2935). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104—105°.

4. ***α-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure, 2.α-Dioxy-zimtsäure, α-Oxy-o-cumarsäure*** $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 2-Oxy-α-oxo-hydrozimtsäure $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, Syst. No. 1403.

2-Oxy-α-phenoxy-zimtsäure, α-Phenoxy-o-cumarsäure $C_{15}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α-Phenoxy-α-salicylal-aceton (Bd. VIII, S. 291) mit Natriumhypochlorit (STOERMER, WEHLN, *B.* 35, 3557). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 191°. Löslich in heißem Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; die ammoniakalische Lösung ist gelb und fluoresciert grasgrün.

2-Oxy-α-phenylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}O_3NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 316), Salicylaldehyd und wenig NaOH in wäßr. Alkohol (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] 78, 126). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°.

2-Oxy-α-[4-brom-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_3NBrS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_4Br) \cdot CN$. *B.* Aus [4-Brom-phenylsulfon]-essigsäure-nitril, Salicylaldehyd und wenig NaOH in wäßr. Alkohol (T., P., *J. pr.* [2] 78, 134). — Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 143°. Schwer löslich in Alkohol.

2-Oxy-α-p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{13}O_3NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus p-Tolylsulfon-essigsäure-nitril, Salicylaldehyd und wenig NaOH in wäßr. Alkohol (T., P., *J. pr.* [2] 78, 129). — Krystalle. F: 152°.

2-Oxy-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-zimtsäure-nitril $C_{19}H_{13}O_3NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CN$. *B.* Aus β-Naphthylsulfon-essigsäure-nitril, Salicylaldehyd und wenig NaOH in wäßr. Alkohol (T., P., *J. pr.* [2] 78, 131). — Nadeln (aus Benzol). F: 173°. Unlöslich in Alkohol, löslich in Chloroform und Benzol.

5. ***α-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, 4.α-Dioxy-zimtsäure, α-Oxy-p-cumarsäure*** $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 4-Oxy-α-oxo-hydrozimtsäure $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, Syst. No. 1403.

4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäure $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 4-Methoxy-zimtsäure bei 6-stdg. Kochen von 100 g trocknem phenoxyessigsaurem Natrium mit 80 g Anisaldehyd und 300 g Essigsäureanhydrid (VALENTINI, *G.* 14, 147). Durch Oxydation von α-Phenoxy-α-anisal-aceton (Bd. VIII, S. 291) mit Natriumhypochlorit (STOERMER, WEHLN, *B.* 35, 3556). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 200° (V.; ST., W.).

4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäure-methylester $C_{17}H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der 4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäure mit Chlorwasserstoff (VALENTINI, *G.* **14**, 149). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 100°.

4-Oxy-α-phenylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}O_3NS$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Phenylsulfon-essigsäure-nitril und 4-Oxy-benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (TROEGER, BREMER, *Ar.* **247**, 614). — Gelblich-weiße Krystalle. F: 214°.

4-Oxy-α-[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_3NClS$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitril und 4-Oxy-benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (T., B., *Ar.* **247**, 616). — Gelbe Prismen. F: 154—156°.

4-Oxy-α-[4-brom-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_3NBrS$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4Br)\cdot CN$. Gelbe Prismen. F: 166° (T., B., *Ar.* **247**, 617).

4-Methoxy-α-phenylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{13}O_3NS$ = $CH_3\cdot O.C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] **78**, 127).

4-Methoxy-α-[4-brom-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{12}O_3NBrS$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4Br)\cdot CN$. Schwach gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 146° (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 134).

4-Oxy-α-p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{16}H_{13}O_3NS$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. Gelbe Blättchen. F: 133—135° (T., B., *Ar.* **247**, 616).

4-Methoxy-α-p-tolylsulfon-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{15}O_3NS$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 130).

4-Oxy-α-[2.4.5-trimethyl-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril $C_{18}H_{17}O_3NS$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_2(CH_3)_3]\cdot CN$. Gelbe Prismen. F: 181° (TROEGER, BREMER, *Ar.* **247**, 617).

4-Oxy-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-zimtsäure-nitril $C_{19}H_{13}O_3NS$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CN$. Gelbe Krystalle. F: 157° (T., B., *Ar.* **247**, 615).

4-Methoxy-α-[naphthyl-(2)-sulfon]-zimtsäure-nitril $C_{20}H_{15}O_3NS$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CN$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] **78**, 132).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. *α-Oxy-γ-[4-oxy-phenyl]-β-propylen-α-carbonsäure, 4-Oxy-styrylglykolsäure, 4-Oxy-benzalmilchsäure* $C_{10}H_{10}O_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

4-Methyläthersäure, Anisalmilchsäure $C_{11}H_{12}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der Anisalbrenztraubensäure (Syst. No. 1411) mit Natriumamalgam im geringen Überschuß, neben α-Oxy-γ-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 181). — F: 145°. Schwer löslich in Äther und in kaltem, leichter in heißem Wasser (B., *A. ch.* [8] **14**, 181). — Lagert sich bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure in β-Anisoyl-propionsäure (Syst. No. 1404) um (B., *A. ch.* [8] **15**, 513). Liefert durch Reduktion mit überschüssigem Natriumamalgam neben anderen Produkten β-Anisal-propionsäure (S. 308) (B., *C. r.* **146**, 412; *A. ch.* [8] **15**, 301). Bei der Einw. von Jod-Jodkalium-Lösung auf das Natriumsalz entsteht das Lacton (Syst. No. 2531) der β Jod-α.γ-dioxy-γ-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure (B., *A. ch.* [8] **14**, 182).

2. *β-[2.4-Dioxy-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[2.4-Dioxy-phenyl]-crotonsäure, 2.4-Dioxy-β-methyl-zimtsäure, β-Methyl-umbellsäure* $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot C:CH\cdot CO_2H$ (Benzolring mit OH in 2- und 4-Stellung)

2-Oxy-4-methoxy-β-methyl-zimtsäure $C_{11}H_{12}O_4$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von 1 Tl. 4-Methyl-umbelliferon-methyläther (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2511) mit 4 Tln. 50%iger Kalilauge (v. PECHMANN, DUISBERG, *B.* **16**, 2125). — Tafeln (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 140° unter Entwicklung von CO_2; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig (v. P., D.). — Zerfällt beim Destillieren in CO_2 und 2-Oxy-4-methoxy-1-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 969) (v. P., COHEN, *B.* **17**, 2132). — Geht beim Lösen in konz. Schwefelsäure, beim Kochen mit verd. Säuren oder mit NH_3 wieder in den 4-Methyl-umbelliferon-methyläther über (v. P., D.).

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3$ —$C(CH_3):CH$ / —O——CO

2.4-Dimethoxy-β-methyl-zimtsäure $C_{12}H_{14}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der entsprechende Methylester entsteht durch Einw. von Natriummethylat und Methyljodid auf 2-Oxy-4-methoxy-β-methyl-zimtsäure in Methylalkohol bei 90°; man verseift mit alkoh. Kali (v. PECHMANN, COHEN, *B.* **17**, 2132, 2133). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (v. P., C.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung 2.4-Dimethoxy-benzoesäure (v. P., DUISBERG, *B.* **16**, 2126; v. P., C.). — $AgC_{12}H_{13}O_4$. Körniges Pulver (v. P., C.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Flüssig. Kp: 310—320° (v. P., C., *B.* **17**, 2132).

3. ***β-[2.5-Dioxy-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, β-[2.5-Dioxy-phenyl]-crotonsäure, 2.5-Dioxy-β-methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. Nach BORSCHE (*B.* **40**, 2735) stehen wahrscheinlich die Methyl- und Carboxylgruppe zueinander in cis-Stellung. — *B.* Durch 8-stdg. Erwärmen von 5 g 6-Oxy-4-methyl-cumarin $HO\cdot C_6H_3<\underset{O\text{———}CO}{C(CH_3):CH}$ (Syst. No. 2511) mit 5 g Zinkstaub und 50 ccm 10%iger Natronlauge bei 100° (B., *B.* **40**, 2734). Beim Erwärmen von β-Chinonyl-crotonsäure (Syst. No. 1315) mit wäßr. schwefliger Säure (B., *B.* **40**, 2736). — Schwach bräunlich gefärbte Krystallaggregate (aus Wasser beim Verdunsten). Schmilzt bei 155—156° unter lebhaftem Aufschäumen. — Liefert beim Behandeln mit Natriumdichromat und Schwefelsäure β-Chinonyl-crotonsäure.

[Formel: $CH_3\cdot C:CH\cdot CO_2H$ an Benzolring mit HO und OH]

4. ***α-[2.5-Dioxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, β-[2.5-Dioxy-phenyl]-methacrylsäure, α-[2.5-Dioxy-benzal]-propionsäure, 2.5-Dioxy-α-methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ an Benzolring mit HO und OH]

2.5-Dimethyläthersäure $C_{12}H_{14}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat im Bombenrohr bei 175°, neben 2.5-Dimethoxy-1-propenyl-benzol (Bd. VI, S. 955) (THOMS, *B.* **36**, 859). — Krystalle. F: 113°.

5. ***α-[3.4-Dioxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-methacrylsäure, α-[3.4-Dioxy-benzal]-propionsäure, 3.4-Dioxy-α-methyl-zimtsäure, α-Methyl-kaffeesäure, Homokaffeesäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Homokaffeesäure" abgeleiteten Namen.

[Formel: $\overset{\beta}{C}H:\overset{\alpha}{C}(CH_3)\cdot CO_2H$ an Benzolring (Stellungen 1–6) mit OH in 3 und 4]

4-Oxy-3-methoxy-α-methyl-zimtsäure, 3-Methyläther-homokaffeesäure, Homoferulasäure $C_{11}H_{12}O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von Propionylhomoferulasäure (s. u.) mit verd. Natronlauge (TIEMANN, KRAAZ, *B.* **15**, 2063). — Tafeln (aus Wasser). F: 167—168°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt. Konz. Schwefelsäure färbt rot. — Zerfällt beim Destillieren mit Kalk in CO_2 und Isoeugenol. — $Ba(C_{11}H_{11}O_4)_2$. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser.

3.4-Dimethoxy-α-methyl-zimtsäure, Dimethylätherhomokaffeesäure $C_{12}H_{14}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Methylesters (s. u.) mit Kalilauge (T., K., *B.* **15**, 2071). — Spieße (aus Wasser). F: 140—141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther; konz. Schwefelsäure löst mit grüngelber Farbe. — $AgC_{12}H_{13}O_4$. Krystalle (aus Wasser). Unzersetzt löslich in siedendem Wasser.

3-Methoxy-4-propionyloxy-α-methyl-zimtsäure, Propionylhomoferulasäure $C_{14}H_{16}O_5$ = $(CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Tl. Vanillin (Bd. VIII, S. 247) mit 1 Tl. geschmolzenem Natriumpropionat und 3 Tln. Propionsäureanhydrid (T., K., *B.* **15**, 2060). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128—129°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3.4-Dimethoxy-α-methyl-zimtsäure-methylester, Dimethylätherhomokaffeesäure-methylester $C_{13}H_{16}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Homoferulasäure mit 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd und 2 Mol.-Gew. Methyljodid in Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (T., K., *B.* **15**, 2070). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 65—66°.

6. ***5.6-Dioxy-3-allyl-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-3-allyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel (vgl. auch No. 7).

$$HO\text{-}, HO\text{-}C_6H_2(CO_2H)\text{-}CH_2\cdot CH:CH_2$$

5-Methyläthersäure, Eugetinsäure $C_{11}H_{12}O_4 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Eugenol (Bd. VI, S. 961) mit Natrium und CO_2 (SCHEUCH, *A.* **125**, 17). — Prismen (aus Wasser). F: 124°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, leicht in Alkohol und Äther. Löst sich in Ammoniumcarbonat (Trennung der Eugetinsäure von Eugenol). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Eugenol.

7. ***Dioxy-allyl-benzol-carbonsäure, Dioxy-allyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. Stellung der Allylgruppe zu den Hydroxylgruppen wie 1:3:4; die Stellung der Carboxylgruppe ist unbekannt. Vgl. auch No. 6.

Dimethyläthersäure $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von eso-Brom-3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol (Bromeugenolmethyläther) (Bd. VI, S. 968) mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam und Verseifen des Reaktionsproduktes mit wäßr. Kalilauge (WASSERMANN, *C. r.* **88**, 1207; *J.* **1879**, 520). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine in Nadeln krystallisierende, bei 162—163° schmelzende Verbindung $C_{12}H_{12}O_5$.

3. α-[3.7-Dioxy-5.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure, Desmotroposantoninsäure, Isodesmotroposantoninsäure und Lävodesmotroposantoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$ (Formel I). Infolge des Vorhandenseins von drei ungleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind theoretisch vier diastereoisomere Reihen möglich, jede eine linksdrehende, eine rechtsdrehende und eine inaktive Form

I. HO-C₆H(CH₃)₂ ring fused with $CH_2\text{—}CH\cdot OH$ / $CH_2\text{—}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$

II. HO-C₆H(CH₃)₂ ring fused with $CH_2\text{—}CH\text{——}O$ / $CH_2\text{—}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO$

umfassend. Bekannt sind nur die drei unter a, b und c angeführten Säuren; ihnen entsprechen die drei optisch aktiven Lactone der Formel II (Syst. No. 2511) Desmotroposantonin, Isodesmotroposantonin und Lävodesmotroposantonin, von denen die beiden letzteren enantiostereoisomer sein dürften.

a) ***Desmotroposantoninsäure*** $C_{15}H_{20}O_4 = (HO)_2C_{10}H_7(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Lösen von Desmotroposantonin (F: 260°) (Syst. No. 2511) in wäßr. Bariumhydroxydlösung; die freie Säure erhält man durch Hinzufügen von verd. Salzsäure bei 0°, Ausziehen mit Äther und Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur (ANDREOCCI, *G.* **23**, II, 476). — Krystallinisch. Verwittert unter Bildung von Desmotroposantonin. — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 150°). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus der alkoh. Lösung durch Äther fällbar. Ein Überschuß von Salzsäure fällt sofort Desmotroposantonin.

Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 1407).

$$H_2C\text{—}C(CH_3)\text{=}C\text{—}CH_2\text{—}CH\cdot OH;\ OC\text{—}C(CH_3)\text{=}C\text{—}CH_2\text{—}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$$

b) ***Isodesmotroposantoninsäure*** $C_{15}H_{20}O_4 = (HO)_2C_{10}H_7(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5 g Desmotroposantonin mit 5 g KOH und 5 g H_2O auf 210—220° (ANDREOCCI, *G.* **23** II, 484). Das Bariumsalz entsteht beim Lösen von Isodesmotroposantonin (Syst. No. 2511) in Barytwasser; man setzt verd. Salzsäure bei 0° hinzu und zieht mit Äther aus (AND.). — Nädelchen (aus Äther). Etwas beständiger als Desmotroposantoninsäure (s. o.). — Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade, sogar in wäßr. Lösung, in Isodesmotroposantonin über. — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 150°). Krystallinische Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser.

c) ***Lävodesmotroposantoninsäure*** $C_{15}H_{20}O_4 = (HO)_2C_{10}H_7(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Die Säure wurde in Form ihres Bariumsalzes beim Erwärmen von Lävodesmotroposantonin (Syst. No. 2511) mit Barytwasser erhalten (ANDREOCCI, BERTOLO, *R. A. L.* [5] **7** II, 322; *G.* **28** II, 535). — Die freie Säure ist wenig beständig und geht bei schwachem Erwärmen oder bei Einw. von Säuren in Lävodesmotroposantonin über. — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 100°). Krystallinische Krusten.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. 3.4-Dioxy-phenylpropiolsäure $C_9H_6O_4$ = (Formel: Benzolring mit $C:C\cdot CO_2H$, OH, OH)

3.4-Dimethoxy-phenylpropiolsäure $C_{11}H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C:C\cdot CO_2H$. *B.* Aus *α.β*-Dibrom-*β*-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester (S. 425) bei Einw. von alkoh. Kalilauge (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 165). — Nadeln (aus Benzol). F: 149° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser.

2. 4.5-Dioxy-2.3-benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) [1]) $C_{12}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 4.5-Dibrom-2.3-benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) (Bd. IX, S. 645) in siedendes Wasser, neben Brom-oxy-2.3-benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) (S. 326) (BUCHNER, HEDIGER, *B.* **36**, 3507). — Nädelchen (aus wenig Wasser). Schmilzt bei 203° mit geringer Zersetzung.

(Formel: HO·HC, CH, CH·CO_2H, CH, CH·OH)

Diacetat $C_{16}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{11}H_9\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4.5-Dioxy-2.3-benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B., H., *B.* **36**, 3507). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 216°.

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_4$.

1. ***1.3-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.3-Dioxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen des Esters (s. u.) mit Barytwasser unter Durchleiten von Wasserstoff (METZNER, *A.* **298**, 386). — Gelbliche, leicht zersetzliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 145° unter Abspaltung von CO_2. Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ blau. — Geht schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Naphthoresorcin (Bd. VI, S. 978) über. — $AgC_{11}H_7O_4$. Niederschlag.

(Formel: Naphthalin mit OH, CO_2H, OH)

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt eine Lösung von 5 ccm Phenacetyl-malonsäureester $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1338) in 15 ccm konz. Schwefelsäure einige Tage stehen und gießt dann in Wasser (M., *A.* **298**, 383). — Gelbliche Nadeln (aus wäßr. Alkohol oder Essigsäure). F: 83—84°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Petroläther; löslich in Ammoniak und Soda. Gibt mit $FeCl_3$ eine blaue, bei weiterem Zusatz braun werdende Färbung. — Tauscht beim Erwärmen mit Anilin eine OH-Gruppe gegen den Anilinrest aus. Gibt mit Brom in Eisessig eine Verbindung vom Schmelzpunkt 159—160°.

Diacetat des Äthylesters $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen des Esters (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (M., *A.* **298**, 384). — Nadeln (aus Eisessig). F: 64.

2. ***1.4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.4-Dioxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dinatrium-*α*-naphthohydrochinon (Bd. VI, S. 979) durch CO_2 unter Druck bei 170°, neben der Verbindung $C_{22}H_{10}O_8$ (S. 443) (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 34). — An der Luft grau werdende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei ca. 186° unter CO_2-Entwicklung. Krystallisiert aus Eisessig mit 1 $C_2H_4O_2$ in Säulen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst rot und wirkt kondensierend. — Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid erst grün, dann blutrot; aus dieser Lösung fällt Wasser gelbe Flocken einer Eisenverbindung, aus welcher sich eine gegen 170° schmelzende Säure (*α*-Naphthochinon-carbonsäure?) abscheiden läßt. Durch Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht 1.4-Diacetoxy-naphthalin, durch Einw. von Zinntetrachlorid 2-Chlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729).

(Formel: Naphthalin mit OH, CO_2H, OH)

---

[1]) Zur Bezifferung vgl. Bd. V, S. 70.

Verbindung $C_{22}H_{10}O_6 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot CO\cdot C:C(OH)}_{CO\cdot C\cdot CO\cdot C:C(OH)}\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Nebenprodukt der Darstellung der 1.4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2) (S. 442), besonders bei Verwendung von Mononatrium- oder Monokalium-α-naphthohydrochinon (R., *J. pr.* [2] **62**, 45). Entsteht ferner aus der 1.4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2) selbst durch freiwillige Oxydation an der Luft (R.). — Gelbe Nadeln (aus Anilin). Schmilzt über 350°. Sublimierbar.

Diacetat der Verbindung $C_{22}H_{10}O_6$, $C_{26}H_{14}O_8 = C_{22}H_8O_6(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{22}H_{10}O_6$ durch siedendes Acetanhydrid und Natriumacetat (R., *J. pr.* [2] **62**, 46). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt über 300°. Sublimiert bei 260°.

1-Oxy-4-methoxy-naphthoesäure-(2) $C_{12}H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus der 1.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff bei 2-stdg. Erwärmen neben dem in Soda unlöslichen 1-Oxy-4-methoxy-naphtboesäure-(2)-methylester (s. u.) (R., *J. pr.* [2] **62**, 37). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt unscharf bei 178° unter CO_2-Abspaltung und Bildung von 1-Oxy-4-methoxy-naphtbalin (Bd. VI, S. 979). — $FeCl_3$ färbt grün.

1-Oxy-4-äthoxy-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{12}O_4 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) und Äthylalkohol durch Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure bei kurzem Erhitzen (R., *J. pr.* [2] **62**, 40). — Prismen (aus Eisessig). F: 170°. — Zersetzt sich von 140° an unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von 1-Oxy-4-äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 979). $FeCl_3$ färbt grün.

1-Oxy-4-acetoxy-naphthoesäure-(2) $C_{13}H_{10}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(HO)C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Durch siedendes Acetylchlorid oder siedenden Eisessig aus der 1.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) (R., *J. pr.* [2] **62**, 36). — Blätter (aus Eisessig). F: 193° (Zers.). — $FeCl_3$ in Alkohol färbt grünblau.

4-Methoxy-1-acetoxy-naphthoesäure-(2) $C_{14}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Oxy-4-methoxy-naphthoesäure-(2) (s. o.) durch siedendes Acetylchlorid (R., *J. pr.* [2] **62**, 39). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 172° unter CO_2-Entwicklung.

1-Oxy-4-methoxy-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{13}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Esterifizierung der 1.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) in siedendem Methylalkohol durch Chlorwasserstoff, neben 1-Oxy-4-methoxy-naphthoesäure-(2) (s. o.) (R., *J. pr.* [2] **62**, 37, 39). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 134°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die in Rot übergeht. $FeCl_3$ färbt grün.

1-Oxy-4-äthoxy-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{16}O_4 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) in siedendem Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure, neben 1-Oxy-4-äthoxy-napbthoesäure-(2) (R., *J. pr.* [2] **62**, 40). — Säulen. F: 98°. Bei höherer Temperatur leicht flüchtig. $FeCl_3$ färbt grün.

3. ***1.7-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.7-Dioxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 1.7-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1588) mit 50%iger Schwefelsäure auf 140° (FRIEDLÄNDER, ZINBERG, *B.* **29**, 39; BAYER & Co., D. R. P. 89539; *Frdl.* **4**, 613). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt bei 217° unter Zerfall in CO_2 und 1.7-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 981). Kaum löslich in Wasser, Benzol, leicht in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. — Zerfällt mit Wasser bei 160°, wie auch beim Kochen mit Anilin, in CO_2 und 1.7-Dioxy-naphthalin. Mit konz. Ammoniak entsteht bei 170—180° 1-Oxy-7-amino-naphthalin (Syst. No. 1858), bei 200—210° aber 1.7-Diamino-naphthalin (Syst. No. 1783). — $Ba(C_{11}H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

4. ***3.4-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MÖHLAU, *B.* **28**, 3100. — *B.* Bei 6—8-stdg. Kochen von 13 g salzsaurer 4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2) mit einem Gemisch von 600 g Wasser und 36 g konz. Schwefelsäure (M., KRIEBEL, *B.* **28**, 3092; vgl. ROBERTSON, *J. pr.* [2] **48**, 535) oder mit verd. Salzsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 77998; *Frdl.* **4**, 612). Aus Dinatrium-β-naphthohydrochinon (Bd. VI, S. 975) und CO_2 bei 130—150° (RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 57). — Hellgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 220,5° (M., K.), 215° (R.) unter CO_2-Abspaltung. Schwer löslich in Toluol und Chloroform, leicht in Aceton, Äther und Alkohol; färbt sich an der Luft und mit konz. Schwefelsäure grün (M., K.). — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ erst grün, dann rot gefärbt (M., K.). Reduziert Silberlösung in der Kälte (M., K.). Bei der Oxydation entsteht Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1320) (M., K.).

Diacetat $C_{15}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Aus der 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MÖHLAU, KRIEBEL,

B. **28**, 3094; RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 58). — Farblose Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 206,5—207° (M., K.) unter CO_2-Entwicklung; diese beginnt schon bei 185° (R.). Schwer löslich in Äther, Benzol und Toluol, leicht in Methylalkohol und Äthylalkohol, Chloroform und Eisessig (M., K.). $FeCl_3$ färbt gelb (R.).

Methylester $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2)-methylester mit verd. Schwefelsäure (GRADENWITZ, *B.* **27**, 2624). Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung der 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) mit konz. Schwefelsäure (MÖHLAU, KRIEBEL, *B.* **28**, 3093). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 99° (G.), 95—96° (M., K.).

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der äthylalkoholischen Lösung der 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) mit konz. Schwefelsäure (MÖHLAU, KRIEBEL, *B.* **28**, 3093). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 84—84,5°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther.

5. ***3.5-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen des bei 150° getrockneten Natriumsalzes der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1588) mit 5 Tln. KOH und etwas Wasser (HOSAEUS, *B.* **26**, 672; SCHMID, *B.* **26**, 1116; Ges. f. chem. Ind. D. R. P. 69357; *Frdl.* **3**, 506). — Gelbe Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). F: 265° (H.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H.).

[Formel: CO_2H, OH, OH]

Diacetat $C_{15}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Eisessig). F: 188°; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (HOSAEUS, *B.* **26**, 673).

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung der 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2) mit Chlorwasserstoff (HOSAEUS, *B.* **26**, 673). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148—150°.

6. ***3.6-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3.6-Dioxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2.7-Dioxy-naphthalins und CO_2 bei hoher Temperatur (SCHMID, *B.* **26**, 1117). — Gelblichweiße Nadeln, die sich bei 240° bräunen und bei 254—256° schmelzen.

[Formel: HO, CO_2H, OH]

7. ***3.7-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 3.7-Dioxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1588) mit 2 Tln. KOH auf 280—300° (SCHMID, *B.* **26**, 1117; Ges. f. chem. Ind. D. R. P. 69357; *Frdl.* **3**, 506). — Gelbe Nädelchen (aus sehr verd. Alkohol). Schmilzt bei 225—228° unter Zersetzung (SCH.). Schwer löslich in heißem Wasser (SCH.).

[Formel: HO, CO_2H, OH]

8. ***7.8-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(2), 7.8-Dioxy-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO, HO, CO_2H]

4.6-Dibrom-7.8-dioxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_4Br_2 = (HO)_2C_{10}H_3Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von heißer $SnCl_2$-Lösung in die Lösung von 1 Tl. 3.5-Dibrom-naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(7) (Syst. No. 1320) in 10 Tln. Eisessig (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 135). — Körner (aus Alkohol + Salzsäure). Schwer löslich in heißem Eisessig und Äther, fast unlöslich in Benzol. — Wird durch Salpetersäure (D: 1,4) zu 3.5-Dibrom-naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(7) oxydiert. Chlor erzeugt 5.6-Dichlor-4.6-dibrom-7.8-diketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 1319). Mit Natronlauge entstehen 2.8-Dibrom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) (Syst. No. 1439) und wenig α-Brom-β-oxy-β-[6-brom-2.4-dicarboxy-phenyl]-propionsäure-lacton (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2621).

[Formel: HO_2C, CO, >O, $CH\cdot CHBr\cdot CO_2H$, Br]

Diacetat $C_{15}H_{10}O_6Br_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_3Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-7.8-dioxy-naphthoesäure-(2) und Acetylchlorid bei 100° (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 136). — Schuppen (aus Eisessig). F: 239°.

9. ***1.7-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(x), 1.7-Dioxy-naphthoesäure-(x)*** $C_{11}H_8O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf das Mononatriumsalz des 1.7-Dioxy-naphthalins (Bd. VI, S. 981) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 55414; *Frdl.* **3**, 504). — F: 190—195°. Fast unlöslich in Wasser.

10. ***1.8-Dioxy-naphthalin-carbonsäure-(x), 1.8-Dioxy-naphthoesäure-(x)*** $C_{11}H_8O_4 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf das Mononatriumsalz des 1.8-Dioxy-naphthalins (Bd. VI, S. 981) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 55414; *Frdl.* **3**, 504). — F: 170—173°. Fast unlöslich in Wasser.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_4$.

1. ***4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{13}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen der Kaliumverbindung der Fluorenon-disulfonsäure-(2.7) (Syst. No. 1572) mit Ätzkali (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 346). — Krystalle. F: 270°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Zerfällt beim Destillieren mit Kalk in CO_2 und p.p-Diphenol (Bd. VI, S. 991). Gibt mit Chlorkalk eine grüne Färbung und mit Eisenchlorid einen schokoladefarbigen Niederschlag.

2. ***4.4'-Dioxy-diphenyl-carbonsäure-(3), 5-[4-Oxy-phenyl]-salicylsäure***[1]) $C_{13}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht eine Lösung von 75 g p.p-Diphenol (Bd. VI, S. 991) in einem Gemisch von 80 ccm 33,5%iger Natronlauge und 500 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz von 60 g CCl_4 150 Stdn. (FAURE, *Bl.* [3] **33**, 349). — Krystalle. F: 225°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Äther, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, löslich in Wasser von 19° zu 0,22‰, in Wasser von 98° zu ca. 4,4‰. — Wird in wäßr. Lösung durch Calciumhypochlorit gelb, durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Regeneriert beim Erhitzen mit Ätzkalk p.p-Diphenol. — $NH_4C_{13}H_9O_4 + 2H_2O$. — $NaC_{13}H_9O_4 + 2H_2O$. — $KC_{13}H_9O_4 + 2H_2O$. — $Mg(C_{13}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. — $Ca(C_{13}H_9O_4)_2 + 6H_2O$. — $Zn(C_{13}H_9O_4)_2 + 6H_2O$. — $Pb(C_{13}H_9O_4)_2 + 12H_2O$. — $Co(C_{13}H_9O_4)_2 + 5H_2O$. — $Ni(C_{13}H_9O_4)_2 + 5H_2O$.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_4$.

1. ***4.4'-Dioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, Bis-[4-oxy-phenyl]-essigsäure, 4.4'-Dioxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2H$.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-essigsäure, 4.4'-Dimethoxy-diphenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β.β-Dichlor-α.α-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 1026) mit Natriumalkoholatlösung im geschlossenen Rohr auf 180°, neben anderen Produkten (FRITSCH, FELDMANN, *A.* **306**, 75, 83). — Nadeln (aus Eisessig). F: 110°. — $Ca(C_{16}H_{15}O_4)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ba(C_{16}H_{15}O_4)_2 + H_2O$. Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-essigsäure, 4.4'-Diäthoxy-diphenylessigsäure $C_{18}H_{20}O_4 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β.β-Dichlor-α.α-bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylen (Bd. VI, S. 1026) mit Natriumalkoholatlösung im geschlossenen Rohr auf 180°, neben wenig 4.4'-Diäthoxy-tolan (Bd. VI, S. 1031) (FR., FE., *A.* **306**, 75, 84). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 114°. — $Ca(C_{18}H_{19}O_4)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{18}H_{19}O_4)_2 + 2H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-essigsäure-methylester, 4.4'-Dimethoxy-diphenylessigsäure-methylester $C_{17}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Tafeln. F: 66—67° (FR., FE., *A.* **306**, 83).

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-essigsäure-methylester, 4.4'-Diäthoxy-diphenylessigsäure-methylester $C_{19}H_{22}O_4 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. Tafeln. F: 68° (FR., FE., *A.* **306**, 84).

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-essigsäure-äthylester, 4.4'-Diäthoxy-diphenylessigsäure-äthylester $C_{20}H_{24}O_4 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 47° (FR., FE., *A.* **306**, 84).

2. ***2.α-Dioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 2.α-Dioxy-diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$.

2-Oxy-α-äthoxy-diphenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der 2-Oxy-α-äthoxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) entsteht bei längerem Kochen des Lactons der α-Brom-2-oxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) mit Alkohol; man löst das Lacton in warmer verd. Sodalösung und fällt die freie Säure mit Salzsäure (BISTRZYCKI, FLATAU, *B.* **30**, 128). — Nädelchen (aus Benzol). F: 131° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

---

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_4$.

1. ***4.α- oder 5.α - Dioxy - dibenzyl - carbonsäure - (2)*** $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$.

α-Oxy-4 oder 5-äthoxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4 oder 5-Äthoxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1417) in alkal. Lösung durch Natriumamalgam (ONNERTZ, *B.* **34**, 3740). — Die aus der alkal. Lösung durch Ansäuern abgeschiedene Säure ist sehr unbeständig und geht unter Wasserabspaltung in das Lacton $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \langle {CO \atop CH - CH_2 \cdot C_6H_5} \rangle O$ (Syst. No. 2514) über. Löst man die Oxy-äthoxy-dibenzyl-carbonsäure in wenig Kalilauge, dampft zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand im Äthylbenzoatbade (213°), so erhält man die 4 oder 5-Äthoxy-stilben-carbonsäure-(2) (S. 359).

2. ***4.α'- oder 5.α'-Dioxy-dibenzyl-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$.

α'-Oxy-4 oder 5-äthoxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4' oder 5'-Äthoxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(2') (Syst. No. 1417) in alkal. Lösung durch Reduktion mit Natriumamalgam (ONNERTZ, *B.* **34**, 3743). — Die aus der alkal. Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Säure ist sehr unbeständig und geht spontan in das 7 oder 6-Äthoxy-3-phenyl-dihydroisocumarin (Syst. No. 2514) über. Löst man die Oxy-äthoxy-dibenzyl-carbonsäure in Kalilauge, dampft zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand im Äthylbenzoatbade (213°), so erhält man die 4 oder 5-Äthoxy-stilben-carbonsäure-(2) (S. 359).

3. ***β-Oxy-β-phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-hydracrylsäure*** $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Oxy-β-phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure, β-Phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-hydracrylsäure $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des zugehörigen Äthylesters (s. u.) mit kalter alkoh. Kalilauge (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 332). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 139°. Spaltet beim Schmelzen CO_2 und Wasser ab. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe, die bald in Olivgrün übergeht. — Bariumsalz. F: 225°. Leicht löslich in Alkohol.

Äthylester $C_{18}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 156) durch Behandeln mit Bromessigester und Zink in Benzol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 332). — Krystalle (aus Alkohol oder Methylalkohol). F: 57,5—58°. Kp_7: 190—196°; Kp_{13}: 200—205° (teilweise Zersetzung). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe, die bald in Olivgrün übergeht. — Wird von kalter alkoh. Kalilauge zu β-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-hydracrylsäure verseift. Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid und Acetanhydrid unter Wasserabspaltung Methyläther-β-phenyl-o-cumarsäure-äthylester (S. 360).

4. ***α.α-Bis-[x-oxy-phenyl]-äthan-α-carbonsäure, α.α-Bis-[x-oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_4 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$. Über eine Verbindung, hergestellt durch Kondensation von Brenztraubensäure und Phenol mit konz. Schwefelsäure, welcher diese Konstitution zugeschrieben wird, und Derivate derselben s. BÖTTINGER, *B.* **16**, 2071.

5. ***6.α - Dioxy - 3 - methyl - diphenylmethan - α-carbonsäure, 6.α-Dioxy-3-methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3-substituierter Benzolring mit OH, verbunden mit C(OH)(CO_2H)–C_6H_5]

6-Oxy-α-äthoxy-3-methyl-diphenylessigsäure $C_{17}H_{18}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton der 6-Oxy-α-äthoxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2514) entsteht, wenn man das aus Mandelsäure und p-Kresol in Gegenwart von Schwefelsäure erhältliche Lacton der 6-Oxy-3-methyl-diphenylessigsäure $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {O \atop CH(C_6H_5)} \rangle CO$ (Syst. No. 2467) mit Brom in Benzol in das Lacton der α-Brom-6-oxy-3-methyl-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) überführt und dieses mit 93%igem Alkohol kocht; man erhält aus dem Lacton die Säure durch Kochen mit alkoh. Kali (CRAMER, *B.* **31**, 2820). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 131—134°.

Amid $C_{17}H_{19}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf das Lacton der 6-Oxy-α-äthoxy-3-methyl-diphenylessigsäure (CRAMER, *B.* **31**, 2820). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 103—105°.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_4$.

1. ***α.γ-Dioxy-α.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-isobuttersäure, Bis-[α-oxy-benzyl]-essigsäure*** $C_{16}H_{16}O_4 = [C_6H_5 \cdot CH(OH)]_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben β-Oxy-β-phenyl-propionsäure beim Behandeln von Dibenzoylessigsäure mit Natriumamalgam (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1001). — Nadeln (aus Wasser). F: 188—190°. Schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht in heißem Wasser.

2. ***α.γ-Dioxy-β.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxy-β.γ-diphenyl-buttersäure*** $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton (Syst. No. 2483) mit Natriumamalgam in schwach alkalisch gehaltener Lösung entstehen zwei stereoisomere α.γ-Dioxy-β.γ-diphenyl-buttersänren, aus denen beim Ansäuern zwei stereoisomere α-Oxy-β.γ-diphenyl-butyrolactone (Syst. No. 2514) von den Schmelzpunkten 127° und 170° erhalten werden (ERLENMEYER jun., LUX, *B.* **31**, 2226). — Die dem Lacton vom Schmelzpunkt 127° entsprechende Säure liefert ein viel schwerer lösliches Natriumsalz als die stereoisomere Säure. Die Silbersalze $AgC_{16}H_{15}O_4$ beider Säuren bilden weiße, käsige bezw. flockige Niederschläge.

3. ***α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-propan-α-carbonsäure (?), α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-buttersäure (?)*** $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht beim Eintragen von 3 g Acetophenon in eine Lösung von 50 g Kaliumferricyanid und 5 g KOH in 500 ccm Wasser; man verseift durch Erhitzen mit verd. Kalilauge (BUCHKA, IRISH. *B.* **20**, 389). — Krystalle. F: 99—101°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe. — $KC_{16}H_{15}O_4$ (bei 100°). Nädelchen (aus Alkohol). — $Ba(C_{16}H_{15}O_4)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nädelchen.

Nitril $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CN$ (?). *B.* s. den vorhergehenden Artikel. — Nädelchen (aus Benzol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (BUCHKA, IRISH, *B.* **20**, 390). — Wird durch Kochen mit verd. Kalilauge in NH_3 und α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-buttersäure (?) (s. o.) gespalten (B., I.). Bei $1^1/_2$-tägigem Kochen mit konz. Kalilauge entstehen Acetophenon, NH_3 und Benzoylameisensäure (B., I.).

4. ***α-Oxy-α-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-isobuttersäure*** $C_{16}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Oxy-β-phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-isobuttersäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 155) und α-Brom-propionsäure-äthylester durch Einw. von Zink in Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 343). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe, die schnell in Braun übergeht. — Liefert mit Acetylchlorid und Acetanhydrid 3-Methyl-4-phenyl-cumarin (O:CO = 1:2) (Syst. No. 2468).

β-Oxy-β-phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-isobuttersäure-äthylester $C_{19}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 156) und α-Brom-propionsäure-äthylester durch Einw. von Zink in Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (ST., F., *B.* **41**, 341). — Krystalle (aus Äther). F: 65°. — Gibt mit Acetylchlorid und Acetanhydrid ein Öl, das durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern des Reaktionsproduktes neben wenig Methyläther-α-methyl-β-phenyl-o-cumarsäure und Methyläther-α-methyl-β-phenyl-cumarinsäure (S. 362) hauptsächlich 3-Methyl-4-phenyl-cumarin liefert.

5. α.γ-Dioxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-buttersäure $C_{19}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

B. Man reduziert das bei 186° schmelzende α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolacton (Syst. No. 2483) mit Natriumamalgam in schwach alkal. gehaltener Lösung, fällt aus der Lösung durch verd. Salzsäure das α-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-pbenyl]-butyrolacton (Syst. No. 2514) und kocht dieses mit Barytwasser (ERLENMEYER, KEHREN, *A.* **333**, 243). — $AgC_{19}H_{21}O_4$. Weißer lichtempfindlicher Niederschlag.

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***2.2'-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α.β-Bis-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4(OH)$

2-Oxy-2'-methoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-oxy-phenylessigsaurem Natrium (S. 187), 2-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43) und Essigsäureanhydrid bei 100° (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 835). — Nadeln (aus Benzol), Blätter (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 152° unter Lactonbildung. — Natriumsalz. Schwer löslich in kalter Sodalösung.

2. ***2.3'-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[3-oxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4(OH)$

2-Oxy-3'-methoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-oxy-phenylessigsaurem Natrium (S. 187), 3-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 59) und Essigsäureanhydrid bei 100° (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 836). — Spieße (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 148° unter Lactonbildung. — Natriumsalz. Schwer löslich in kalter Sodalösung.

3. ***2.4'-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4(OH)$

2-Oxy-4'-methoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-oxy-phenylessigsaurem Natrium (S. 187), 4-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Essigsäureanhydrid bei 100° (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 836). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Lactonbildung. — Natriumsalz. Schwer löslich in kalter Sodalösung.

4. ***2'.4'-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[2.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4-Dioxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$HO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_5$

2'.4'-Dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2.4-Dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Resorcylaldehyd-dimethyläther (Bd. VIII, S. 242), dem Natriumsalz der Phenylessigsäure und Essigsäureanhydrid (v. KOSTANECKI, SULSER, *B.* **38**, 942). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196—198°.

5. ***2'.5'-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[2.5-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.5-Dioxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_5$

2.5-Dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril, 2'.5'-Dimethoxy-α-cyan-stilben $C_{17}H_{15}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Schütteln einer kalten Lösung von 10 g Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) und 18 g 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 245) in 36 ccm Alkohol mit einigen Kubikzentimetern 50%iger Natronlauge (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2353). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 69°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (K., B.). — Löst sich in dissoziierenden Mitteln mit gelber Farbe und grünblauer Fluorescenz; in den anderen Lösungsmitteln ist die Lösungsfarbe etwas heller und die Fluorescenz mehr nach Violett verschoben (K., B.; vgl. KAUFFMANN, *B.* **40**, 2348).

6. ***3'.4'-Dioxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Dioxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$. s. nebenstehende Formel.

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_5$

2'-Nitro-3'.4'-dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-phenylzimtsäure $C_{17}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 22—24-stdg. Erwärmen von 16 g phenylessigsaurem Natrium mit 21 g 2-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 261) in 105 ccm Essigsäureanhydrid, neben 2-Nitro-3.4-dimethoxy-stilben (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1816). — Stäbchen oder Nadeln (aus Essigsäure oder verd. Alkohol). F: 225° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. Färbt sich am Licht allmählich rotbraun.

2'-Nitro-4'-methoxy-3'-acetoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{18}H_{15}O_7N = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Nitro-isovanillin (Bd. VIII, S. 261) und phenylessigsaurem Natrium mit Acetanhydrid (etwa der 5-fachen Menge des Aldehyds) auf 100° (PSCHORR, VOGTHERR, *B.* **35**, 4412). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol, Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther.

2'-Nitro-3'-methoxy-4'-acetoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{18}H_{15}O_7N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von 2-Nitro-vanillin-acetat (Bd. VIII, S. 261) mit phenylessigsaurem Natrium in Acetanhydrid (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1822). — Nadeln (aus Toluol). F: 178° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Eisessig.

6'-Nitro-3'.4'-dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 6-Nitro-3.4-dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{17}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 262) mit phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid (PSCHORR, BUCKOW, *B.* **33**, 1829). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

2-Brom-2'-nitro-3'.4'-dimethoxy-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{14}O_6NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(C_6H_4Br) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2-Brom-phenylessigsäure und 2-Nitro-veratrumaldehyd in Essigsäureanhydrid (PSCHORR, *B.* **39**, 3118). — Nadeln (aus Eisessig). F: 266—267° (korr.).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***α-Oxy-β-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxy-β-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-vinylessigsäure, β-Phenyl-β-[4-oxy-benzal]-milchsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

α-Oxy-β-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-vinylessigsäure, β-Phenyl-β-anisal-milchsäure $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Neben den beiden Lactonen $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C = C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ H_2C \cdot CO \cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2515) und $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C — CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ HC \cdot CO \cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2515) in sehr geringer Menge durch 3-stdg. Kochen von α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-butyrolacton (Syst. No. 2536) mit Zinkstaub und Eisessig; man gießt die Eisessiglösung ab und laugt den Zinkrückstand mit Ammoniak aus (ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 3126). — Nädelchen (aus Chloroform und Ligroin). F: 126°. — Gibt mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure das Lacton $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C — CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ HC \cdot CO \cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2515).

2. ***3'.4'-Dioxy-2-methyl-stilben-α-carbonsäure, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-α-o-tolyl-acrylsäure, 3.4-Dioxy-α-o-tolyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_4$, s. nebenst. Formel.

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

2'-Nitro-3'.4'-dimethoxy-2-methyl-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-o-tolyl-zimtsäure $C_{18}H_{17}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der o-Tolylessigsäure (Bd. IX, S. 527) mit 2-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 261) und Essigsäureanhydrid auf 100° (PSCHORR, *B.* **39**, 3108). — Nadeln (aus Eisessig). F: 255° (korr.). Löslich in 15 Tln. Eisessig.

3. ***3'.4'-Dioxy-4-methyl-stilben-α-carbonsäure, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-α-p-tolyl-acrylsäure, 3.4-Dioxy-α-p-tolyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

2'-Nitro-3'.4'-dimethoxy-4-methyl-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-p-tolyl-zimtsäure $C_{18}H_{17}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der p-Tolylessigsäure (Bd. IX, S. 530) mit 2-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 261) und Essigsäureanhydrid auf 100° (PSCHORR, *B.* **39**, 3113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245° (korr.).

3. α.δ-Bis-[4-oxy-phenyl]-γ-butylen-β-carbonsäure, α-[4-Oxy-benzyl]-β-[4-oxy-benzal]-propionsäure $C_{17}H_{16}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2H$.

Dimethyläthersäure, α-Anisyl-β-anisal-propionsäure $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2—3-stdg. Behandeln einer Lösung von α.β-Dianisal-propionsäure (S. 452) in Soda mit Natriumamalgam (FITTIG, POLITIS, *A.* **255**, 302).

— Prismen mit 1 Mol. Krystallbenzol (aus Benzol). Verliert das Krystallbenzol beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 100° (F., P.). Krystallisiert aus CS_2 in Nadeln, die an der Luft nicht verwittern und bei 111° schmelzen (F., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und noch schwerer in Ligroin (F., P.). — Gibt mit Brom in CS_2 bei 0° ein Additionsprodukt, das beim Stehen über KOH unter Entwicklung von HBr in β-Brom-γ-[4-methoxy-phenyl]-α-[4-methoxy-benzyl]-butyrolacton (Syst. No. 2535) übergeht (F., P.). Liefert, in der berechneten Menge Sodalösung gelöst, mit Jodjodkaliumlösung β-Jod-γ-[4-methoxy-phenyl]-α-[4-methoxy-benzyl]-butyrolacton (Syst. No. 2535) (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 154, 174). — $AgC_{19}H_{19}O_4$. Weißes Pulver (F., P.). — $Ca(C_{19}H_{19}O_4)_2 + 2H_2O$. Amorph; bisweilen sternförmige Krystalle (aus sehr verd. Alkohol) (F., P.).

4. 3.4-Diphenyl-cyclopentandiol-(3.4)-carbonsäure-(1) $C_{18}H_{18}O_4$ =

$$\begin{matrix}(HO)(C_6H_5)C\cdot CH_2 \\ (HO)(C_6H_5)C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\! CH\cdot CO_2H.$$

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) bei allmählichem Eintragen von 4%igem Natriumamalgam in Diphenacylessigsäure (Syst. No. 1322), gelöst in warmem Wasser und Natronlauge; man trennt die durch Ansäuern und Ausäthern erhaltenen beiden Säuren durch Behandeln mit kaltem Benzol, in welchem die niedrigerschmelzende Säure ist (PUSCH, *B.* **28**, 2102). — Nadeln (aus warmem Aceton). Sintert bei 190—193° zusammen und ist gegen 200° unter Blasenbildung und Dunkelfärbung geschmolzen. Unlöslich in Wasser, Chloroform und kaltem Benzol, leicht löslich in Äther, Alkohol und warmem Aceton. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor zwei stereoisomere 3.4-Diphenyl-cyclopentan-carbonsäuren-(1) (Bd. IX, S. 704).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus warmem Benzol). F: 162—164°; unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Benzol (P., *B.* **28**, 2103). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor dieselben stereoisomeren 3.4-Diphenyl-cyclopentan-carbonsäuren-(1) wie die höherschmelzende Form (P.).

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_4$.

1. *5.6-Dioxy-phenanthren-carbonsäure-(1)* $C_{15}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO₂H

HO OH

5.6-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) $C_{17}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, *B.* **40**, 1992. — *B.* Durch Oxydation von in Aceton gelöstem 5.6-Dimethoxy-1-vinyl-phenanthren (Bd. VI, S. 1040) mit 2%iger wäßr. $KMnO_4$-Lösung (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* **35**, 4392). — Nadeln (aus Eisessig). F: 196° (korr.); im Vakuum größtenteils unzersetzt destillierbar; leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer in Eisessig, Chloroform, unlöslich in Ligroin, Wasser (P., J., F.).

Äthylester $C_{19}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der 5.6-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) in Alkohol mit konz. Schwefelsäure (PSCHORR, EINBECK, SPANGENBERG, *B.* **40**, 1999). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 81—83°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

Hydrazid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem 5.6-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1)-äthylester und 50%iger Hydrazinhydratlösung in Alkohol bei 100° (P., E., SP., *B.* **40**, 1999). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°.

2. *2.3-Dioxy-phenanthren-carbonsäure-(9)* $C_{15}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

HO₂C

OH

OH

2.3-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{17}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von molekularem Kupferpulver auf diazotierte 6-Amino-3.4-dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure (PSCHORR, BUCKOW, *B.* **33**, 1830). — Nadeln (aus Alkohol), die sich gegen

260° bräunen und bei 270° (korr.) schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Bei der Destillation unter 150—200 mm Druck entsteht 2.3-Dimethoxy-phenanthren (Bd. VI, S. 1034).

3. ***3.4-Dioxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

HO_2C / HO OH

4-Oxy-3-methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{16}H_{12}O_4 = (HO)(CH_3\cdot O)C_{14}H_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von diazotierter 2-Amino-3-oxy-4-methoxy-α-phenyl-zimtsäure (Syst. No. 2201) mit verd. Natronlauge (PSCHORR, VOGTHERR, *B.* **35**, 4414). — Nadeln (aus Eisessig). F: 264° (korr.).

3-Oxy-4-methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{16}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_{14}H_7\cdot CO_2H$. *B.* Die durch Reduktion der 2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-α-phenyl-zimtsäure mit Ferrosulfat + Ammoniak erhaltene Flüssigkeit wird unter starker Kühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt, bis der ausfallende Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist; dann wird filtriert, diazotiert und mit molekularem Kupferpulver geschüttelt, bis die Flüssigkeit blaugrün gefärbt erscheint (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1822). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Eisessig). F: 214—216° (korr.). Löslich in ca. 10 Tln. heißem Alkohol oder Eisessig.

3.4-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{17}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. molekularen Kupferpulvers auf eine diazotierte Lösung der 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-phenyl-zimtsäure in 40 Tln. 13%iger Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit blaugrün gefärbt erscheint (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **33**, 1819). — Nadeln (aus 40 Tln. Alkohol). F: 227—228° (korr.). Leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, weniger in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{18}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_{14}H_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 4-Oxy-3-methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (s. o.) mit 6 Tln. Essigsäureanhydrid (PSCHORR, VOGTHERR, *B.* **35**, 4414). — Nadeln (aus Eisessig). F: 244° (korr.). Löslich in 25 Tln. heißem Eisessig; ziemlich löslich in Alkohol, schwerer in Äther, heißem Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Wird von Chromsäure in Eisessig zu 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 467) oxydiert.

3.4-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)-äthylester $C_{19}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 80° (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **40**, 2041).

3.4-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)-hydrazid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Mengen 3.4-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)-äthylester, Hydrazinhydrat und absol. Alkohol im Wasserbade (K., H., *B.* **40**, 2041). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 207—208°.

3.4-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)-azid $C_{17}H_{13}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_7\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)-hydrazid in Eisessig durch Natriumnitritlösung (K., H., *B.* **40**, 2041). — Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 85°.

8-Brom-3.4-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{17}H_{13}O_4Br = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_6Br\cdot CO_2H$ *B.* Man diazotiert 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure mit Amylnitrit und behandelt die erhaltene Diazolösung mit Kupferpulver (PSCHORR, *B.* **39**, 3119). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 228—229° (korr.). Löslich in 10 Tln. heißen Alkohols. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von 8-Brom-3.4-dimethoxy-phenanthren (Bd. VI, S. 1035) und dem Lacton der 8-Oxy-3.4-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Syst. No. 2537).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***5.6-Dioxy-1-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10)*** $C_{16}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H CH_3 / HO OH

5.6-Dimethoxy-1-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) $C_{18}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_{14}H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[2-methyl-phenyl]-zimtsäure in salzsaurer Lösung, macht die erhaltene Diazoniumchloridlösung mit Soda alkalisch und erwärmt auf dem Wasserbade (PSCHORR, *B.* **39**, 3109). — Krystalle (aus Eisessig). F: 178—180° (korr.). Löslich in etwa 4 Tln. Eisessig. — Bei der Destillation unter 160 mm Druck entsteht 5.6-Dimethoxy-1-methyl-phenanthren (Bd. VI, S. 1037).

2. ***5.6-Dioxy-3-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10)*** $C_{16}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H ... HO OH ... CH_3

5.6-Dimethoxy-3-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) $C_{18}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2 C_{14}H_6(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln der mit Amylnitrit diazotierten 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[4-methyl-phenyl]-zimtsäure mit Kupferpulver (PSCHORR, *B.* **39**, 3114). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 253° (korr.). — Bei der Destillation im Vakuum entsteht 5.6-Dimethoxy-3-methyl-phenanthren (Bd. VI, S. 1038).

3. **α.δ-Bis-[4-oxy-phenyl]-α.γ-butadien-β-carbonsäure, Bis-[4-oxy-benzal]-propionsäure** $C_{17}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Dimethyläthersäure, α.β-Dianisal-propionsäure $C_{19}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht, neben α.δ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-butadien (Bd. VI, S. 1038) und β-Anisal-propionsäure (S. 308) bei 30—40-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd mit 1 Mol.-Gew. hernsteinsaurem Natrium und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 120°; man rührt das Produkt mit Wasser an, übersättigt in der Wärme mit Soda, schüttelt mit Äther aus, fällt die vom α.δ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-butadien abfiltrierte alkal. Lösung mit Salzsäure und kocht den Niederschlag mit Wasser, das β-Anisal-propionsäure löst, während α.β-Dianisal-propionsäure zurückbleibt (FITTIG, POLITIS, *A.* **255**, 293, 299). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 160°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in CS_2, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol. — Wird von Natriumamalgam in α-Anisyl-β-anisal-propionsäure (S. 449) umgewandelt. Liefert in Chloroform mit 2 Mol.-Gew. Brom ein Produkt, das unter Entwicklung von HBr in das Lacton $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (O———CO) (Syst. No. 2535) übergeht. — Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk in CO_2 und α.δ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-butadien. — $AgC_{19}H_{17}O_4$. Hellgelber Niederschlag. — $Ca(C_{19}H_{17}O_4)_2 + 3 H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). — $Ba(C_{19}H_{17}O_4)_2 + 2 H_2O$. Blätter (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in Wasser.

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. ***Phenyl-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-essigsäure*** $C_{18}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2H$ ... OH ... OH

Phenyl-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-essigsäure-nitril, α-[3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-benzylcyanid $C_{18}H_{13}O_2N = (HO)_2C_{10}H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen der alkoh. Lösung des Phenyl-[3.4-diacetoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure-nitrils (S. 453) mit Natronlauge im Wasserstoffstrome (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3692). — Täfelchen oder Würfel (aus Alkohol). F: 235°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, kaltem Aceton und Essigester, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Färbt sich beim Liegen braun.

Phenyl-[4-oxy-3-methoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure-nitril, α-[4-Oxy-3-methoxy-naphthyl-(1)]-benzylcyanid $C_{19}H_{15}O_2N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_{10}H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix} C[:C(C_6H_5) \cdot CN] \cdot CH \\ CO \text{———} C \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 1420) in Eisessig mit Zinkstaub (S., C., *B.* **38**, 3691). — Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 195°. Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, in der Wärme in Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther, schwer löslich in Petroläther. Die natronalkalische Lösung färbt sich beim Erwärmen orange unter Abscheidung eines gelben Körpers. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine braungelbe Färbung.

Phenyl-[3-methoxy-4-acetoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure-nitril, α-[3-Methoxy-4-acetoxy-naphthyl-(1)]-benzylcyanid $C_{21}H_{17}O_3N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_{10}H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen der Lösung von 1 g der Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix} C[:C(C_6H_5) \cdot CN] \cdot CH \\ CO \text{———} C \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 1420) in Eisessig mit 10 g Essigsäureanhydrid,

2 g Natriumacetat und etwas Zinkstaub (S., C., *B.* **38**, 3691). — Prismen (aus Alkohol). F: 167—168°. Leicht löslich in warmem Eisessig, Alkohol, kaltem Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

Phenyl-[3.4-diacetoxy-naphthyl-(1)]-essigsäure-nitril, α-[3.4-Diacetoxy-naphthyl-(1)]-benzylcyanid $C_{22}H_{17}O_4N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_5 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen einer Lösung von 1 g der Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix} C[:C(C_6H_5)\cdot CN]\cdot CH \\ CO \text{———} C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix} C[CH(C_6H_5)\cdot CN]:CH \\ CO \text{———} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 1420) in 30 ccm Eisessig mit 25 ccm Acetanhydrid, 2,5 g Natriumacetat und Zinkstaub (S., C., *B.* **38**, 3692). — Prismen (aus Alkohol). F: 153° bis 155°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Äther, in der Kälte in Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther.

2. ***Oxy-phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure, Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-glykolsäure*** $C_{16}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ [Naphthalinring mit OH]

Äthoxy-phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{20}H_{18}O_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(O \cdot C_2H_5)(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man führt das aus Mandelsäurenitril und β-Naphthol in Gegenwart von 73%iger Schwefelsäure erhältliche Lacton der Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure $C_{10}H_6<\begin{matrix} O \\ CH(C_6H_5) \end{matrix}>CO$ (Syst. No. 2470) mit Brom in siedendem Benzol in das Lacton $C_{10}H_6<\begin{matrix} O \\ CBr(C_6H_5) \end{matrix}>CO$ (Syst. No. 2470) über und stellt aus diesem durch Kochen mit Alkohol das Lacton $C_{10}H_6<\begin{matrix} O \\ C(O \cdot C_2H_5)(C_6H_5) \end{matrix}>CO$ (Syst. No. 2517) dar; letzteres gibt beim Kochen mit Barytwasser je nach der angewandten Menge das neutrale oder das basische Salz der Äthoxy-phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-essigsäure (SIMONIS, *B.* **31**, 2825). — $Ba(C_{20}H_{17}O_4)_2$. Fast unlöslich in Wasser. — $BaC_{20}H_{16}O_4$. Fast unlöslich in Wasser.

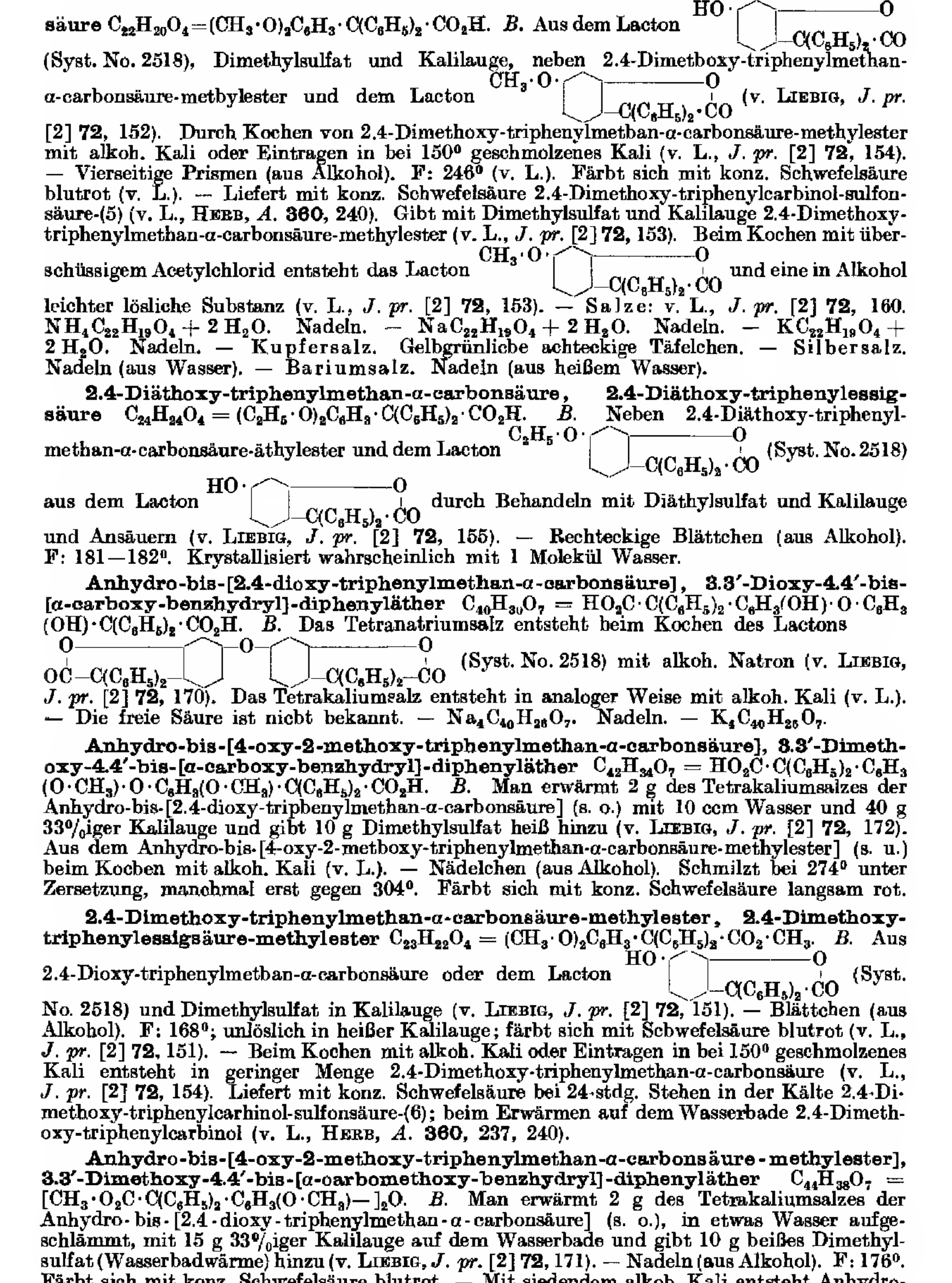
l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_4$.

1. ***2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[2.4-dioxy-phenyl]-essigsäure, 2.4-Dioxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **76**, 367. — *B.* Das Lacton (Syst. No. 2518) entsteht durch Erhitzen von Benzil, Resorcin und trocknem Natriumsulfat auf 180—220°, neben anderen Produkten; man führt das Lacton durch Behandlung mit Kalilauge in die Säure über (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 141, 146). — Krystalle mit 1 Mol. H_2O bezw. 1 Mol. Alkohol. Krystallisiert auch mit Krystalläther. Krystallographisches: ROSICKÝ, *Z. Kr.* **46**, 369; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 302. Etwas löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Benzol (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 147). — Geht an der Luft langsam, auf dem Wasserbad ziemlich rasch, bei 120—130° sofort in das Lacton über (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 147). — $NH_4C_{20}H_{15}O_4$. Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O, aus Alkohol mit 1 Alkohol (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 157). — $NaC_{20}H_{15}O_4 + 2H_2O$. Nadeln oder sechsseitige Prismen. Löslich in Alkohol (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 156). — $Na_3C_{20}H_{13}O_4$. Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Alkohol + $4H_2O$, aus Wasser mit $4^1/_2$ H_2O; sehr hygroskopisch (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 158, 159). — $KC_{20}H_{15}O_4$. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 2 H_2O, aus Alkohol in Pyramiden mit 1 Alkohol (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 157). — $K_3C_{20}H_{13}O_4 + C_2H_5 \cdot OH + 4H_2O$ (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 160).

Verbindung $C_{38}H_{30}O_4$. *B.* Aus dem Trikaliumsalz der 2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure durch Erhitzen auf 240° und Zersetzen mit Säure (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 162). Aus dem Lacton der 2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure durch Schmelzen mit Kali (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 162, 167) oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 250° im Einschlußrohr (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 163 Anm.). — Aus der Benzollösung bleibt die Verbindung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als brauner Überzug am Boden des Gefäßes zurück. Zersetzt sich nach vorherigem Sintern gegen 160°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer Petroläther. — Kaliumsalz. Etwas löslich in reinem Wasser, fast unlöslich in stärkerer Kalilauge. Die braunrote alkoholisch-alkalische Lösung fluoresciert intensiv grün.

Verbindung $C_{40}H_{30}O_7$. *B.* Bei der Einw. von Luft auf 2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure in alkal. Lösung (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 161). — Gelbbraunes, bei Wasserbadtemperatur schmelzendes Pulver. Löslich in kaltem Benzol und Äther.



2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, 2.4-Dimethoxy-triphenylessigsäure $C_{22}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton HO·C_6H_3<$\frac{O}{C(C_6H_5)_2 \cdot CO}$ (Syst. No. 2518), Dimethylsulfat und Kalilauge, neben 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester und dem Lacton $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3$<$\frac{O}{C(C_6H_5)_2 \cdot CO}$ (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 152). Durch Kochen von 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester mit alkoh. Kali oder Eintragen in bei 150° geschmolzenes Kali (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 154). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 246° (v. L.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure blutrot (v. L.). — Liefert mit konz. Schwefelsäure 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(5) (v. L., HERB, *A.* **360**, 240). Gibt mit Dimethylsulfat und Kalilauge 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 153). Beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht das Lacton $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3$<$\frac{O}{C(C_6H_5)_2 \cdot CO}$ und eine in Alkohol leichter lösliche Substanz (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 153). — Salze: v. L., *J. pr.* [2] **72**, 160. $NH_4C_{22}H_{19}O_4 + 2H_2O$. Nadeln. — $NaC_{22}H_{19}O_4 + 2H_2O$. Nadeln. — $KC_{22}H_{19}O_4 + 2H_2O$. Nadeln. — Kupfersalz. Gelbgrünliche achteckige Täfelchen. — Silbersalz. Nadeln (aus Wasser). — Bariumsalz. Nadeln (aus heißem Wasser).

2.4-Diäthoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, 2.4-Diäthoxy-triphenylessigsäure $C_{24}H_{24}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.4-Diäthoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-äthylester und dem Lacton $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3$<$\frac{O}{C(C_6H_5)_2 \cdot CO}$ (Syst. No. 2518) aus dem Lacton HO·C_6H_3<$\frac{O}{C(C_6H_5)_2 \cdot CO}$ durch Behandeln mit Diäthylsulfat und Kalilauge und Ansäuern (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 155). — Rechteckige Blättchen (aus Alkohol). F: 181—182°. Krystallisiert wahrscheinlich mit 1 Molekül Wasser.

Anhydro-bis-[2.4-dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure], 3.3'-Dioxy-4.4'-bis-[α-carboxy-benzhydryl]-diphenyläther $C_{40}H_{30}O_7 = HO_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Tetranatriumsalz entsteht beim Kochen des Lactons OC—$C(C_6H_5)_2$—C_6H_3(—O)—O—C_6H_3(—O)—$C(C_6H_5)_2$—CO (Syst. No. 2518) mit alkoh. Natron (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 170). Das Tetrakaliumsalz entsteht in analoger Weise mit alkoh. Kali (v. L.). — Die freie Säure ist nicht bekannt. — $Na_4C_{40}H_{26}O_7$. Nadeln. — $K_4C_{40}H_{26}O_7$.

Anhydro-bis-[4-oxy-2-methoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure], 3.3'-Dimethoxy-4.4'-bis-[α-carboxy-benzhydryl]-diphenyläther $C_{42}H_{34}O_7 = HO_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 2 g des Tetrakaliumsalzes der Anhydro-bis-[2.4-dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure] (s. o.) mit 10 ccm Wasser und 40 g 33%iger Kalilauge und gibt 10 g Dimethylsulfat heiß hinzu (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 172). Aus dem Anhydro-bis-[4-oxy-2-methoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester] (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Kali (v. L.). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 274° unter Zersetzung, manchmal erst gegen 304°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure langsam rot.

2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester, 2.4-Dimethoxy-triphenylessigsäure-methylester $C_{23}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure oder dem Lacton HO·C_6H_3<$\frac{O}{C(C_6H_5)_2 \cdot CO}$ (Syst. No. 2518) und Dimethylsulfat in Kalilauge (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 151). — Blättchen (aus Alkohol). F: 168°; unlöslich in heißer Kalilauge; färbt sich mit Schwefelsäure blutrot (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 151). — Beim Kochen mit alkoh. Kali oder Eintragen in bei 150° geschmolzenes Kali entsteht in geringer Menge 2.4-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure (v. L., *J. pr.* [2] **72**, 154). Liefert mit konz. Schwefelsäure bei 24-stdg. Stehen in der Kälte 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(6); beim Erwärmen auf dem Wasserbade 2.4-Dimethoxy-triphenylcarbinol (v. L., HERB, *A.* **360**, 237, 240).

Anhydro-bis-[4-oxy-2-methoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester], 3.3'-Dimethoxy-4.4'-bis-[α-carbomethoxy-benzhydryl]-diphenyläther $C_{44}H_{38}O_7 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)—]_2O$. *B.* Man erwärmt 2 g des Tetrakaliumsalzes der Anhydro-bis-[2.4-dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure] (s. o.), in etwas Wasser aufgeschlämmt, mit 15 g 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbade und gibt 10 g heißes Dimethylsulfat (Wasserbadwärme) hinzu (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 171). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure blutrot. — Mit siedendem alkoh. Kali entsteht Anhydro-bis-[4-oxy-2-methoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure] (s. o.).

2.4-Diäthoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-äthylester, 2.4-Diäthoxy-triphenylessigsäure-äthylester $C_{26}H_{28}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Lacton $HO\cdot C_6H_3\langle{}^{O}_{C(C_6H_5)_2\cdot CO}$ (Syst. No. 2518) mit Diäthylsulfat und Kalilauge (v. LIEBIG, *J. pr.* [2] **72**, 154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

2. ***2.5-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-essigsäure, 2.5-Dioxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$.

2.5-Dimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure-methylester, 2.5-Dimethoxy-triphenylessigsäure-methylester $C_{23}H_{22}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton der 2.5-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure $HO\cdot C_6H_3\langle{}^{O}_{C(C_6H_5)_2\cdot CO}$ (Syst. No. 2518) mit Dimethylsulfat und 33%iger Kalilauge bei Wasserbadtemperatur (v. LIEBIG, *B.* **41**, 1647). — Graustichige Blättchen (aus Alkohol). F: 133°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure grün.

3. ***3.4-Dioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenyl-[3.4-dioxy-phenyl]-essigsäure, 3.4-Dioxy-triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$.

4-Oxy-3-methoxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, 4-Oxy-3-methoxy-triphenylessigsäure $C_{21}H_{18}O_4 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Guajacol (Bd. VI, S. 768) und Benzilsäure (S. 342) durch Zusammenschmelzen (v. LIEBIG, *B.* **41**, 1648). — Nadeln. F: 194° (v. L.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff: GYR, *B.* **41**, 4316.

4. ***2'.4'-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Phenyl-3-[2.4-dioxy-phenyl]-phthalid $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)\cdot C_6H_3(OH)_2}_{CO}\rangle O$ (Syst. No. 2539) mit Zinkstaub und Ammoniak (v. PECHMANN, *B.* **14**, 1862). — Krystallkörner (aus verd. Essigsäure). F: 184°.

5. ***4'.4''-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Phenolphthalin*** $C_{20}H_{16}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phenolphthalein (Syst. No. 2539) mit Zinkstaub nnd Natronlauge (BAEYER, *A.* **202**, 80). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 225° (B.; ACREE, SLAGLE, *Am.* **42**, 135). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,0175 Tle. (A., SL.). Löslichkeit in Ätzalkali: A., SL. — Wird von Oxydationsmitteln leicht in Phenolphthalein übergeführt (B.). Wird von Natriumamalgam in siedender essigsaurer Lösung zu Bis-[4-oxy-phenyl]-[2-oxymethyl-phenyl]-methan (Phenolphthalol) (Bd. VI, S. 1146) reduziert (B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe unter Bildung von Phenolphthalidin (Bd. VIII, S. 368); bringt man in die Schwefelsäurelösung ein Körnchen Braunstein, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und nach dem Zusatz von Wasser kann durch Äther 2.10-Dioxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) (Phenylphthalidein) (Bd. VIII, S. 484) ausgezogen werden (charakteristisch) (B.). — Verwendung als Reagens auf Blausäure: WEEHUIZEN, *P. C. H.* **46**, 256; *Ch. Z.* **29**, 1191; LOEVENHART, *B.* **39**, 133. Verwendung zum forensischen Nachweis von Blut: UTZ, *Ch. Z.* **27**, 1151.

Dimethyläthersäure $C_{22}H_{20}O_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung des Dimethyläthers des Phenolphthaleins in Kalilauge mit Zinkstaub (GRANDE, *G.* **26** I, 228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°. Sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol. — $Ba(C_{22}H_{19}O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Diacetat $C_{24}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Phenolphthalin mit Essigsäureanhydrid auf 170—175° (BAEYER, *A.* **202**, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Sublimierbar. Leicht löslich in Eisessig und in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

Äthylester $C_{22}H_{20}O_4 = (HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der alkoh. Lösung des Phenolphthalin mit HCl und schließliches Erwärmen (HERZIG, *M.* **13**, 424; NIETZKI, BURCKHARDT, *B.* **30**, 175). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150—152° (H.), 156—158° (N., B.). — Mit Brom + Eisessig entsteht der Äthylester der 3'.5'.3''.5''-Tetrabrom-4'.4''-dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 456) (N., B.).

3'.5'.3''.5''-Tetrabrom-4'.4''-dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Tetrabromphenolphthalin $C_{20}H_{12}O_4Br_4 = (HO\cdot C_6H_2Br_2)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von

Tetrabromphenolphthalein (Syst. No. 2539) mit Zinkstaub und Natronlauge oder besser durch Eintragen einer Lösung von 10 Tln. Brom in 10 Tln. Eisessig in eine heiße Lösung von 5 Tln. Phenolphthalin (S. 455) in 50 Tln. Eisessig (BAEYER, *A.* **202**, 85, 86). — Krystalle (aus Benzol). F: 205° (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Eisessig, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in $CHCl_3$ (B.). Löslichkeit in Alkali: ACREE, SLAGLE, *Am.* **42**, 136. Löst sich langsam in konz. Schwefelsäure auf unter Bildung des Anthracenderivates $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_2Br_2\cdot OH)}{CO}>C_6HBr_2\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 369) (B.).

Diacetat $C_{24}H_{16}O_6Br_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Tetrabromphenolphthalin (S. 455) mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf 140° (BAEYER, *A.* **202**, 87). — Spieße. F: 165–166°.

Äthylester $C_{22}H_{16}O_4Br_4 = (HO\cdot C_6H_2Br_2)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der 4'.4''-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 455) und Brom in Eisessig (NIETZKI, BURCKHARDT, *B.* **30**, 176). — Nadeln (aus Eisessig). F: 163° (N., B.). Löslich in Alkalien (N., B.). Löslichkeit in Alkali: ACREE, SLAGLE, *Am.* **42**, 137. — Wird in alkal. Lösung von Ferricyankalium zu dem chinoiden Monoäthyläther des Tetrabromphenolphthaleins $O:C_6H_2Br_2:C(C_6H_2Br_2\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1421) oxydiert (N., B.).

Diacetat des Äthylesters $C_{26}H_{20}O_6Br_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Äthylesters mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, BURCKHARDT, *B.* **30**, 176). — F: 231°.

2. 4'.4''-Dioxy-3'.3''-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2), o-Kresolphthalin $C_{22}H_{20}O_4 = [HO\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.3-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-phthalid (o-Kresolphthalein) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2539) durch Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge (BAEYER, FRAUDE, *A.* **202**, 168). — Nadeln. F: 217–218°. — Oxydiert sich schon bei längerem Liegen an der Luft wieder zu o-Kresolphthalein. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens konz. Salpetersäure in Dunkelgrün übergeht.

Diacetat $C_{26}H_{24}O_6 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von o-Kresolphthalin mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, FRAUDE, *A.* **202**, 169). — Krystalle (aus Aceton). F: 138–140°.

5'.5''-Dibrom-4'.4''-dioxy-3'.3''-dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Dibrom-o-kresolphthalin $C_{22}H_{18}O_4Br_2 = [HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Dibrom-o-kresolphthalein $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH]_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2539) mit Zinkstaub und Natronlauge oder durch Eintragen von 1 Tl. Brom in die Lösung von 1 Tl. o-Kresolphthalin (s. o.) in 10 Tln. Alkohol (BAEYER, FRAUDE, *A.* **202**, 170). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 236°. Löst sich farblos in Alkalien.

m) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_4$.

Hydrophthalaconcarbonsäure $C_{22}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ERRERA, *G.* **37** II, 625. — *B.* Beim Kochen von Phthalaconcarbonsäure (Syst. No. 1328) mit Natronlauge und Zinkstaub (GABRIEL, *B.* **17**, 1395). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. — $AgC_{22}H_{15}O_4$. Nadeln.

[Formel: CH_3; $CH(OH)$; CO_2H; $HO\cdot HC$]

Äthylester $C_{24}H_{20}O_4 = (HO)_2C_{21}H_{13}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Digerieren einer Lösung von 1 Tl. Phthalaconcarbonsäureäthylester mit 20 Tln. Eisessig und Zinkstaub (GABRIEL, *B.* **17**, 1393). — Krystalle. F: 211–213°. — Verwandelt sich beim Kochen mit Natronlauge in ein dunkles Harz, welches sich in heißem Wasser mit indigblauer Farbe löst.

n) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-34}O_4$.

9.9-Bis-oxyphenyl-fluoren-carbonsäure-(4) (?) $C_{26}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 15 g Fluorenon-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1300) mit 20 g Phenol und 25 g $SnCl_4$ auf 115–120° (GRAEBE, AUBIN,

[Formel: HO_2C; $C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (?)]

A. **247**, 286). — Krystallinisches Pulver. F: 165°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit fuchsinroter Farbe. — Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Fluoren, Phenol und Benzol. — $AgC_{26}H_{17}O_4$. Rotbrauner Niederschlag.

Diacetat $C_{30}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2C_{13}H_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus 9.9-Bis-oxyphenyl-fluoren-carbonsäure-(4) (?) und Essigsäureanhydrid bei 150—160° (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 287). — Bräunliche Krystalle (aus Methylalkohol). Beginnt gegen 130° unter Zersetzung zu schmelzen.

3. Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-2}O_5$.

Cyclohexantriol-(2.4.5)-carbonsäure-(1) (?), 2.4.5-Trioxyhexahydrobenzoesäure (?), Dihydroshikimisäure, Hydroshikimisäure $C_7H_{12}O_5 = HO\cdot HC\langle{}^{CH_2\cdot CH(OH)}_{CH(OH)\cdot CH_2}\rangle CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Entsteht in zwei vermutlich diastereoisomeren Formen bei der Einw. von Natriumamalgam auf Shikimisäure (S. 458) in wäßr.-salzsaurer Lösung (EIJKMAN, *B.* **24**, 1287).

a) Krystallisierende Form. Dicke Tafeln. Monoklin sphenoidisch (EIJKMAN, *B.* **24**, 1288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 620). F: 175°. D[9]: 1,47. Löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 7 Tln. Wasser, vermag aber stark übersättigte Lösungen zu bilden. $[\alpha]_D$: $-18,2°$ (in Wasser, 16,515%ige Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt). Refraktion und Dispersion in wäßr. Lösung: E. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 19°: $3,1\times 10^{-5}$. — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Salzsäure auf dem Wasserbad keine Benzoesäure; letztere entsteht erst bei starkem Erhitzen des Verdampfungsrückstands.

b) Amorphe Form. Dreht ca. 4-mal stärker links als die krystallinische Säure. — Durch mehrstündiges Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht Benzoesäure. — $AgC_7H_{11}O_5$.

1.6-Dibrom-cyclohexantriol-(2.4.5)-carbonsäure-(1) (?), Dibromdihydroshikimisäure, Shikimisäuredibromid $C_7H_{10}O_5Br_2 = (HO)_3C_6H_6Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht, anscheinend von einem Stereoisomeren begleitet, durch Einw. von Brom auf Shikimisäure in übersättigter wäßr. Lösung (EIJKMAN, *B.* **24**, 1290). — Tetraederähnliche Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (E.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 620). F: ca. 188° (Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: $-58°$ (in Wasser, 1,49 g in 10,447 ccm Lösung). — Wird durch Zink und Essigsäure zu Shikimisäure reduziert. Beim Abdampfen der wäßr. Lösung oder beim Versetzen mit Ag_2O entsteht die Verbindung $C_7H_9O_5Br$ (s. u.).

Verbindung $C_7H_9O_5Br$. *B.* Beim Abdampfen einer wäßr. Lösung von Shikimisäuredibromid oder beim Versetzen derselben mit $^1/_2$ Mol.-Gew. feuchtem Ag_2O (EIJKMAN, *B.* **24**, 1292) — Keulenförmige Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure). Hexagonal pyramidal (E.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 635; TRAUBE, *Z. Kr.* **23**, 580). F: 235°; D[11]: 1,965; löst sich in Wasser bei 17° zu 6,3%; schwer löslich in absol. Alkohol, Äther und kaltem Eisessig; $[\alpha]_D$: $+22°$ (in Wasser, c = 8) (E.). — Gibt mit Barytwasser Dioxydihydroshikimisäure (S. 576) (E.).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. 3-Methyl-cyclopropanol-(3)-dicarbonsäure-(1.2) $C_6H_8O_5 = (HO)(CH_3)C\langle{}^{CH\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$.

1-Brom-3-methyl-cyclopropanol-(3)-dicarbonsäure-(1.2) $C_6H_7O_5Br = (HO)(CH_3)C\langle{}^{CBr\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$. Als solche ist die in Bd. III, S. 801 als α-Brom-β-oxal-buttersäure $C_6H_7O_5Br = HO_2C\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CHBr\cdot CO_2H$ aufgeführte Säure aufzufassen; vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von GOSS, INGOLD, THORPE, *Soc.* **123**, 341, 342 und von FEIST, *A.* **436**, 135.

2. Oxy-carbonsäuren $C_7H_{10}O_5$.

1. ***Cyclohexen-(1)-triol-(3.4.6)-carbonsäure-(1) (?), 3.4.6-Trioxy-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure (?), Shikimisäure*** $C_7H_{10}O_5 = HO\cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH(OH)\cdot CH\\CH_2\cdot CH(OH)\end{smallmatrix}\!>\!C\cdot CO_2H$ (?).

V. In den Früchten des chinesischen Sternanis (Illicium verum) (EIJKMAN, *R.* **5**, 299; OSWALD, *Ar.* **229**, 103) und des japanischen Sternanis (Illicium religiosum) (E., *R.* **4**, 49). — Isolierung aus den Früchten: E., *R.* **4**, 49; O., *Ar.* **229**, 103. — Nädelchen. F: 183—184° (korr.) (E., *R.* **4**, 50). D^{14}: 1,599 (E., *B.* **24**, 1278). Löst sich in Wasser zu ca. 18%, bildet damit aber leicht stark übersättigte Lösungen (E., *B.* **24**, 1278); löst sich in 90%igem Alkohol bei 21° zu 5,8%, in absol. Alkohol bei 21° zu 1,91%, bei 23° zu 2,25%, in absol. Äther bei 21° zu 0,012%, bei 23° zu 0,015%; fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther (E., *R.* **5**, 300). Refraktion und Dispersion in wäßr. Lösung: E., *B.* **24**, 1280. $[\alpha]_D^{18}$: —204,4° (in Wasser; c = 36,26); —183,8° (in Wasser; c = 4,03) (E., *B.* **24**, 1280). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 14,1°: $7,1\times10^{-5}$ (E., *B.* **24**, 1279). — Bei der trocknen Destillation der Säure (E., *R.* **4**, 50) oder ihres Calciumsalzes (E., *R.* **5**, 301; *B.* **24**, 1283) entsteht unter CO_2-Abspaltung Phenol. Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Salzsäure führt zu einer krystallisierenden und einer amorphen Dihydroshikimisäure (S. 457) (E., *B.* **24**, 1287). Brom wird unter Bildung des Dibromids (S. 457) addiert (E., *B.* **24**, 1290). Beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht unter teilweiser Verkohlung 4-Oxy-benzoesäure (E., *B.* **24**, 1286). Phosphortrijodid wirkt beim Erhitzen mit der wäßr. Lösung unter Bildung von Benzoesäure ein (O., *Ar.* **229**, 109). — $NH_4C_7H_9O_5$. Große Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (E., *B.* **24**, 1281; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 635). Sehr leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —189,7° (in Wasser; c = 32), —172,1° (in Wasser; c = 5,23); Brechung der Krystalle und der wäßr. Lösungen: E., *B.* **24**, 1280. — $AgC_7H_9O_5$. Ist bei 23° zu 6,79% in Wasser löslich (E., *R.* **5**, 300). — $Ca(C_7H_9O_5)_2 + 6H_2O$. Blumenkohlähnliche Krystallaggregate (O.). — $Sr(C_7H_9O_5)_2 + 2H_2O$. Krystallwarzen (aus der wäßr. Lösung durch Alkohol) (O.).

Triacetylshikimisäure $C_{13}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_6\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Shikimisäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (EIJKMAN, *B.* **24**, 1283). — Amorph. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D$: —170° (in absol. Alkohol; c = 5,496), —191,1° (in Benzol; c = 7,255), —189,2° (in Chloroform; c = 4,222).

Tripropionylshikimisäure $C_{16}H_{22}O_8 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot O)_3C_6H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus Shikimisäure und Propionsäureanhydrid (EIJKMAN, *B.* **24**, 1284). — Amorph. Kaum löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform. $[\alpha]_D$: —159,1° (in absol. Alkohol; c = 7,361), —172,8° (in Benzol; c = 7,125).

Triisobutyrylshikimisäure $C_{19}H_{28}O_8 = [(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot O]_3C_6H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus Shikimisäure und Isobuttersäureanhydrid (EIJKMAN, *B.* **24**, 1284). — Amorph. Kaum löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform. $[\alpha]_D$: —146,1° (in absol. Alkohol; c = 9,314), —157,9° (in Benzol; c = 7,247).

2. ***1.1-Dimethyl-cyclopropanol-(2)-dicarbonsäure-(2.3), Oxycaronsäure*** $C_7H_{10}O_5 = (CH_3)_2C\!<\!\begin{smallmatrix}CH\cdot CO_2H\\|\\C(OH)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$.

Methoxycaronsäure $C_8H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_3H(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus $\alpha.\alpha'$-Dibrom-$\beta.\beta$-dimethyl-glutarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 685) durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 761). — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 148°. — Liefert bei der Destillation das Anhydrid. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht $\alpha.\alpha$-Dimethyl-bernsteinsäure, ebenso beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure. Einw. von Bromwasserstoffsäure in der Kälte gibt $\alpha.\alpha'$-Dibrom-$\beta.\beta$-dimethyl-glutarsäure.

Äthoxycaronsäure $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot C_3H(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus $\alpha.\alpha'$-Dibrom-$\beta.\beta$-dimethyl-glutarsäure-diäthylester durch 3-stdg. Kochen mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 759). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 138°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Petroläther. — Calciumsalz. Krystallinisch, schwer löslich. — $Ag_2C_9H_{12}O_5$. Amorph.

Äthoxycaronsäure-diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot C_3H(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus $\alpha.\alpha'$-Dibrom-$\beta.\beta$-dimethyl-glutarsäure-diäthylester durch Erhitzen mit der theoretischen Menge Natriumäthylat in alkoh. Lösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 760). — Öl. Kp_{35}: 160°. Bleibt bei 1-stdg. Sieden unter Atmosphärendruck unverändert.

3. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{12}O_5$.

1. ***Cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2), 1-Oxy-hexahydrophthalsäure, Malophthalsäure*** $C_8H_{12}O_5 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad\quad | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CO_2H \end{matrix}$.

2-Brom-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.2), 2-Brom-1-oxy-hexahydrophthalsäure, Brommalophthalsäure $C_8H_{11}O_5Br = HO\cdot C_6H_8Br(CO_2H)_2$. *B.* Eine wäßr. Lösung von Δ^1-Tetrahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 770) versetzt man mit ca. 1 Mol.-Gew. Brom und verdunstet im Vakuum (BAEYER, *A.* **166**, 353). — Kleine Prismen und Tafeln mit $^1/_2$ H_2O. Zersetzt sich bei 180°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung wird beim Eindampfen zersetzt. — Geht beim Erwärmen mit Barythydrat in Tartrophthalsäure (S. 539) über.

2. ***Cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.3), 1-Oxy-hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_5 = H_2C{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)-CH_2\\CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$.

a) ***Cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.3) von Goodwin, Perkin, 1-Oxy-trans-hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_9(CO_2H)_2$ (CO_2H zu CO_2H in trans-Stellung). *B.* Aus 1-Brom-trans-hexahydroisophthalsäure (Bd. IX, S. 733) beim Kochen mit Sodalösung (GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **87**, 851). — Krystallinische Masse (aus Wasser). Schmilzt bei 160° (nach vorhergehendem Erweichen). Sehr leicht löslich in Wasser. — Gibt mit H_2SO_4 bei 40° Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1284). — $Ag_2C_8H_{10}O_5$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich.

b) ***Cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.3) von Baeyer, Tutein, 1-Oxy-hexahydroisophthalsäure von Baeyer, Tutein*** $C_8H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_9(CO_2H)_2$. Sterische Einheitlichkeit fraglich; vgl. GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **87**, 852. — *B.* Das 1-Nitril (s. u.) entsteht beim Versetzen eines gekühlten Gemisches von Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1284) und KCN mit rauchender Salzsäure; man verseift es mit rauchender Salzsäure (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2186). — Krystallwarzen (aus Alkohol). — $Ag_2C_8H_{10}O_5$.

1-Nitril, 3-Oxy-3-cyan-hexahydrobenzoesäure $C_8H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_9(CN)\cdot CO_2H$. Sterische Einheitlichkeit fraglich; vgl. GOODWIN, PERKIN, *Soc.* **87**, 852. — *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Äther). Schmilzt zwischen 130° und 140° und zersetzt sich bei höherer Temperatur (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2186).

3. ***Cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.4), 1-Oxy-hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO_2C\cdot HC{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$.

a) ***Niedrigschmelzende Cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.4), niedrigschmelzende 1-Oxy-hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_9(CO_2H)_2$. *B.* Man hydrolysiert das Rohprodukt der Einw. von HCN auf Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) durch Kochen mit konz. Salzsäure und trennt von beigemengter hochschmelzender Säure durch Umkrystallisieren aus Wasser (PERKIN, *Soc.* **85**, 435). — Krystallkrusten (aus Äther). F: 168—170°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol. — Zersetzt sich bei der Destillation unter Verlust von Wasser und Bildung von Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure (Bd. IX, S. 773). Konzentrierte Schwefelsäure eliminiert H_2O und CO und ergibt Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure und Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1).

b) ***Hochschmelzende Cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.4), hochschmelzende 1-Oxy-hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_9(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem 1-Nitril (s. u.) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (PERKIN, *Soc.* **85**, 435). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 228—230° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Wasser, schwer in kaltem Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert bei der Destillation unter H_2O-Abspaltung Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure.

1-Nitril, 4-Oxy-4-cyan-hexahydrobenzoesäure $C_8H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_9(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), HCN und KCN, neben dem nicht isolierten 1-Nitril der niedrigschmelzenden 1-Oxy-hexahydroterephthalsäure (PERKIN, *Soc.* **85**, 434). — Platten. Sintert bei 125° und ist bei 140° vollständig geschmolzen. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Chloroform, Benzol, Petroläther.

4. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{14}O_5$.

1. ***α-Oxy-cyclohexylmalonsäure, Cyclohexyltartronsäure*** $C_9H_{14}O_5 = H_2C{<}\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}{>}CH\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

α-Methoxy-cyclohexylmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = C_6H_{11}\cdot C(O\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Brom-cyclohexylmalonsäure-diäthylester durch Digerieren mit konz. methylalkohol. Kalilauge und Veresterung des Reaktionsproduktes mit Alkohol und HCl (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1366). — Öl. Kp_{20}: ca. 165°.

α-Äthoxy-cyclohexylmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_6H_{11}\cdot C(O\cdot C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Brom-cyclohexylmalonsäure-diäthylester und Natriumäthylat in Alkohol (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1366). — Öl. Kp_{20}: ca. 165°.

2. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2)-dicarbonsäure-(2.5), α-Oxy-apocamphersäure, α-Oxy-camphopyrsäure*** $C_9H_{14}O_5 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(OH)(CO_2H) \\ H_2C — CH(CO_2H) \end{matrix} \rangle C(CH_3)_2$. Es ist nicht festgestellt, ob die unter a) und b) aufgeführten Säuren identisch oder stereoisomer sind.

a) Säure aus α-Brom-cis-apocamphersäure. *B.* Durch Kochen von α-Brom-cis-apocamphersäure (Bd. IX, S. 741) mit 10%iger Kalilauge oder mit Barytwasser (GARDNER, *Soc.* **87**, 1523). — Krystalle (aus Äther + Benzol). Schmilzt unscharf bei 204—210° unter Gasentwicklung, die bei 215—220° heftig wird. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Benzol und Chloroform.

b) Säure aus α-Brom-trans-apocamphersäure. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von α-Brom-trans-apocamphersäure (Bd. IX, S. 742) mit überschüssigem Barytwasser auf 120—150° in geschlossenem Rohr (GARDNER, *Soc.* **87**, 1523). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 206°.

3. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2)-glykolsäure-(4), Oxypinsäure*** $C_9H_{14}O_5 = HO_2C\cdot HC\langle\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\rangle CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man führt inakt. Pinsäure durch aufeinanderfolgende Behandlung mit PCl_5 und mit Brom in das Chlorid der Brompinsäure über, zersetzt dieses mit Eis und behandelt die rohe Brompinsäure (Bd. IX, S. 743) mit Barytwasser (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1175; vgl. BAEYER, *B.* **29**, 328, 1908). — Dicke Tafeln (aus Wasser). F: 193—194° (B.), 191—193° (P., S.). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (B.). — PbO_2 erzeugt Norpinaldehydsäure (isoliert als Semicarbazon, Syst. No. 1284) (B.). Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Norpinsäure (Bd. IX, S. 738) (B.).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_5 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxypinsäure und alkoh. Schwefelsäure (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1176). — Nadeln (aus Petroläther). F: 58—60°. Kp_{16}: 179°.

4. ***Trioxy-dihydro-α-camphylsäure*** $C_9H_{14}O_5 = \begin{matrix} (CH_3)_2C—C(CH_3) \\ HO\cdot C — CH(OH) \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Oxydation von α-Camphylsäure (Bd. IX, S. 83) in kalter verd. Sodalösung mit $KMnO_4$ unter Einleiten von CO_2 (PERKIN, *Soc.* **83**, 855). — Farblose Krystalle (aus Äther). Erweicht bei 145° und zersetzt sich bei 148—150° unter Gasentwicklung und Schwärzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther. — Wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure bei Siedehitze zu Aceton und 1.1-Dimethyl-cyclopropanol-(3)-carbonsäure-(2) (?) (S. 4) oxydiert. Liefert bei 2-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetat (s. u.). — $Ba(C_9H_{13}O_5)_2$ (bei 100°). Nadeln.

Monoacetat $C_{11}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(HO)_2C_8H_{10}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Trioxydihydro-α-camphylsäure durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **83**, 857). — Krystallinische Krusten (aus CH_3OH + Toluol). F: ca. 185° (Zers.).

5. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_5$.

1. ***1-Methyl-cyclohexan-tartronsäure-(4), α-Oxy-4-methyl-cyclohexylmalonsäure, 4-Methyl-cyclohexyltartronsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = CH_3\cdot HC\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\rangle CH\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von [4-Methyl-cyclohexyl]-brommalonsäure-diäthylester mit konz. wäßr. $Ba(OH)_2$ (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1368). — Tafeln (aus Ameisensäure). — Zersetzt sich bei 160° in CO_2 und ein Gemisch von 4-Methyl-cyclohexylglykolsäure (S. 14) und 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure (Bd. IX, S. 53).

α-Methoxy-4-methyl-cyclohexylmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot C(O\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Verestern des Produktes der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf [4-Methyl-cyclohexyl]-brommalonsäure-diäthylester mit alkoh. Salzsäure (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 1368). — Öl. Kp_{20}: 168—173°.

2. ***1.5-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-dicarbonsäure-(1.3), 3-Oxy-1.5-dimethyl-hexahydroisophthalsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)——CH_2\\C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$. *B.* Man läßt 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit wasserfreier HCN 8 Tage stehen und verseift dann mit $10^0/_0$iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, LANGE, *B.* **37**, 4072). Das 3-Nitril (s. u.) entsteht durch 4—6-stdg. Erhitzen der additionellen Verbindung aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und $NaHSO_3$ (Bd. VII, S. 60) mit Cyankalium auf dem Wasserbad; man verseift es durch ca. 5-stdg. Kochen mit $10^0/_0$iger Kalilauge (K., L., *B.* **37**, 4064). — Krystalle (aus Äther). F: 182—183° (K., L., *B.* **37**, 4065).

3-Nitril, 3-Oxy-1.5-dimethyl-3-cyan-hexahydrobenzoesäure $C_{10}H_{15}O_3N = HO\cdot C_6H_7(CH_3)_2(CN)\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Enthält, im Vakuum bei 100° getrocknet, 2 Mol. Krystallwasser, die erst nach 2-stdg. Erhitzen auf 210° entweichen; schmilzt wasserfrei bei 220—221° (K., L., *B.* **37**, 4063).

3. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(2)-essigsäure-(5) (?)*** $C_{10}H_{16}O_5 = \begin{matrix}H_2C——CH_2\\HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ (?). *B.* Bei der Oxydation von rechtsdrehender Dihydro-α-campholensäure (Bd. IX, S. 33) mit verd. $KMnO_4$-Lösung (MAHLA, TIEMANN, *B.* **33**, 1932). — Rhombenförmige Tafeln (aus Wasser). F: 175°. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Chloroform, etwas leichter in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine Säure $C_{10}H_{14}O_6$ (s. bei der rechtsdrehenden Dihydro-α-campholensäure, Bd. IX, S. 33). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 entsteht Isocamphoronsäure (Bd. II, S. 835).

4. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentanol-(3)-dicarbonsäure-(1.3), 3-Oxy-camphersäure***[1]***, w-Oxy-camphersäure***[1]) $C_{10}H_{16}O_5 = \begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\H_2C\cdot C(OH)(CO_2H)\end{matrix}>C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl.: BREDT, *B.* **26**, 3050; LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **79**, 1284. — *B.* Die entsprechende Lactonsäure (linksdrehende Camphansäure, Syst. No. 2619) entsteht: aus d-Campher (Bd. VIII, S. 101) neben anderen Produkten beim Erwärmen mit starker Salpetersäure (ROSER, *B.* **18**, 3112); aus d-Campholsäure (Bd. IX, S. 34) beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf ca. 100° in geschlossenem Rohr (KACHLER, *A.* **162**, 264); aus 3-Chlor-[d-camphersäure]-dichlorid (Bd. IX, S. 759) durch längeres Kochen mit Wasser (MARSH, GARDNER, *Soc.* **69**, 82); aus 3-Brom-[d-camphersäure] (Bd. IX, S. 759) durch längeres Kochen mit Wasser oder kurzes Erwärmen in konz. Sodalösung (KIPPING, *Soc.* **69**, 65); aus 3-Chlor-[d-camphersäure]-anhydrid (Syst. No. 2476) durch Kochen mit Sodalösung (ASCHAN, *C.* **1895** II, 972); aus 3-Brom-[d-camphersäure]-anhydrid durch Kochen mit Wasser (WREDEN, *A.* **163**, 333) oder mit Sodalösung (ASCHAN, *B.* **27**, 3506). Zur Überführung in die Oxysäure erhitzt man 11 g Camphansäure 24 Stdn. mit 45 ccm $10^0/_0$iger Natronlauge auf dem Wasserbad (NOYES, WARREN, *Am.* **28**, 481). — $Ag_2C_{10}H_{14}O_5$. Krystalle (aus Wasser) (N., W.).

3-Oxy-camphersäure-diäthylester, w-Oxy-camphersäure-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = HO\cdot C_5H_4(CH_3)_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Oxy-camphersäure und Äthyljodid in Äther (NOYES, WARREN, *Am.* **28**, 481). — Bitter schmeckende Flüssigkeit. D^{20}: 1,0351. $[\alpha]_D^{20}$: + 40°.

3-Oxy-camphersäure-α-amid, w-Oxy-α-campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_4N = \begin{matrix}H_2C—C(CH_3)(CO_2H)\\H_2C\cdot C(OH)(CO\cdot NH_2)\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Amid der linksdrehenden Camphansäure (Syst. No. 2619) durch Erhitzen mit $10^0/_0$iger Kalilauge (WREDEN, *A.* **163**, 340) oder Natronlauge (LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **79**, 1290) und Fällen mit Salzsäure. — Prismen (aus Methylalkohol + Essigester), Krystalle mit 1 Mol. H_2O (aus verd. Alkohol) (LA. LE.). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 155—156° (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1528), 160° (LA., LE.), rasch erhitzt bei 165—166° (LA., LE.) unter Aufschäumen und Bildung von Camphansäureamid (W.; LA., LE.). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in heißem Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, unlöslich in Ligroin (A., SCH.). — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung vollständig in Camphansäureamid über (A., SCH.). Wird von salpetriger Säure, konz. Salzsäure oder Schwefelsäure in Camphansäure übergeführt (W.). — Das Kupfersalz bildet blaue, in Wasser leicht lösliche Nadeln; seine Lösung scheidet bei 60° Camphansäureamid aus (W.). — $Ca(C_{10}H_{16}O_4N)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (W.).

[1]) Bezifferung der Camphersäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 745.

3-Oxy-camphersäure-α-methylamid, w-Oxy-α-camphermethylamidsäure $C_{11}H_{19}O_4N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C\cdot C(OH)(CO\cdot NH\cdot CH_3) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Bei 2 Minuten langem Kochen von Camphansäure-methylamid mit 10%iger Kalilauge (AUWERS, SCHNELL, *B.* **26**, 1529). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus heißem Essigester mit Ligroin). Schmilzt bei ca. 156°, unter Zerfall in Camphansäure-methylamid und Wasser. Leicht löslich in heißem Wasser, mäßig in Äther.

5. ***1.2-Dimethyl-2-methylol-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), π-Oxy-camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus π-Brom-d-camphersäure (Bd. IX, S. 759) durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Erwärmen mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad (KIPPING, *Soc.* **69**, 938). Aus „trans"-π-Camphansäure (Syst. No. 2619) durch längeres Kochen mit Wasser, durch Erwärmen mit konz. Kalilauge oder kurzes Kochen mit mäßig konz. Schwefelsäure (K.). — Krystalle (aus Chloroform + Äther oder Äther + Essigester). F: 130—131°. Sehr leicht löslich in Wasser und in organischen Mitteln mit Ausnahme von Chloroform und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: + 28° (0,764 g in 12 ccm Alkohol). — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck „cis"-π-Camphansäure (Syst. No. 2619) und eine neutrale Verbindung $C_{20}H_{26}O_7$ (s. u.). Wird beim Erwärmen mit mäßig konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad zu „trans"-Camphotricarbonsäure (Bd. IX, S. 974) oxydiert. Beim Kochen mit Acetylchlorid wird π-Acetoxy-camphersäureanhydrid (Syst. No. 2529) gebildet. — $BaC_{10}H_{14}O_5 + 1^3/_4 H_2O$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{20}H_{26}O_7 = C_8H_{13}\begin{matrix} \diagup CO-O-OC \diagdown \\ \text{—}O\text{————}OC\text{—} \\ \diagdown CO\text{————}O \diagup \end{matrix}C_8H_{13}$ (?). *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von π-Oxy-camphersäure oder von „trans"-π-Camphansäure (KIPPING, *Soc.* **69**, 942). — Nadeln (aus Chloroform). F: 205—206°. Sehr leicht löslich in Chloroform und in heißem Aceton, unlöslich in Äther.

6. ***1.3.3-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{10}H_{16}O_5 = \begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot CH(CO_2H) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(OH) \end{matrix} > C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 1.3.3-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Natriumamalgam unterhalb 10° unter Einleiten von CO_2 und verseift das Reduktionsprodukt mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, THORPE, *Soc.* **89**, 789). — Sirup. Leicht löslich in Wasser. — Destilliert bei 297—303° unter Bildung einer Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_4$. *B.* Aus der 1.3.3-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-dicarbonsäure-(1.2) beim Destillieren (P., TH., *Soc.* **89**, 790). — Gelber Sirup. Kp: 297—303°.

1.3.3-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester $C_{14}H_{24}O_5 = HO\cdot C_5H_4(CH_3)_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.3.3-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-dicarbonsäure-(1.2) mit Alkohol + H_2SO_4 (P., TH., *Soc.* **89**, 789). — Öl. Kp_{30}: 194—196°.

7. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-essigsäure-(4)-glykolsäure-(2), Oxyhomopinsäure*** $C_{10}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC < \begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} > CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Pinoylameisensäure (Syst. No. 1331a), gelöst in Soda, mit Natriumamalgam (BAEYER, *B.* **29**, 2789). — Blättchen (aus Wasser). F: 130—133°. Leicht löslich in Wasser und Äther, schwerer in Chloroform. — Silbersalz. Krystallinisch, leicht löslich in Wasser.

6. 1.2.2-Trimethyl-cyclohexanol-(4)-dicarbonsäure-(1.4) $C_{11}H_{18}O_5$ =

$\begin{matrix} HO \\ HO_2C \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2\cdot C(CH_3)_2 \\ CH_2\text{——}CH_2 \end{matrix} > C(CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **81**, 19. — *B.* Entsteht neben der Lactonsäure $C_{11}H_{16}O_4$ (Syst. No. 2619), wenn man Camphonsäure (Syst. No. 1284) in Äther mit HCN (aus KCN und allmählich zugesetzter konz. Salzsäure) in Reaktion bringt und das ölige Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure behandelt (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **77**, 461). — Krystalle (aus Essigester), sechsseitige Platten (aus Alkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 207° unter Wasserabspaltung. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther, sehr wenig löslich in Wasser und trocknem Essigester, ziemlich leicht in feuchtem Essigester, sehr leicht in Eisessig, Methylalkohol und Äthylalkohol.

7. 5-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(2), p-Menthanol-(3)-dicarbonsäure-(3.8) $C_{12}H_{20}O_5$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)\end{smallmatrix}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Dinitril, 8-Cyan-menthon-cyanhydrin $C_{12}H_{18}ON_2$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2 \cdot C(OH)(CN)\end{smallmatrix}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Durch einwöchiges Stehen von Pulegon mit KCN in verd. Alkohol (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1877). — Sechsseitige Platten oder Nadeln (aus Alkohol). F: 195—197°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, sehr wenig in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D^{18}$: —30,3° (in absol. Alkohol; 0,2606 g in 25,1 ccm Lösung). — Liefert beim Erhitzen für sich oder mit alkoh. Kali das Lactam der 3-Amino-p-menthen-(3)-carbonsäure-(8) (Syst. No 3181), mit HCl bei 100° das Lactam der 3-Amino-p-menthan-dicarbonsäure-(3.8) (Syst. No. 3366).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_5$.

1. *1.2-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(6)-dicarbonsäure-(1.2), Hydratocantharsäure* $C_{10}H_{14}O_5 = HC<\begin{smallmatrix}CH \cdot C(CH_3)(CO_2H)\\ CH_2 \text{——} CH(OH)\end{smallmatrix}>C(CH_3) \cdot CO_2H$.

6-Acetoxy-1.2-dimethyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.2), „Isocantharidinsäure“ [1]) $C_{12}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch dreistündiges Kochen von „Isocantharidin“ (Syst. No. 2530) mit Wasser (ANDERLINI, GHIRA, *B.* **24**, 1998). Das Bariumsalz entsteht durch Kochen von „Isocantharidin“ mit 10%iger Bariumacetatlösung; daraus gewinnt man die Säure durch Zersetzung mit der berechneten Menge H_2SO_4 (H. MEYER, *M.* **19**, 720). — Farblose Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 155—160° unter Wasserabspaltung und Rückverwandlung in „Isocantharidin“ (H. M.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (A., GH.). — Geht in „Isocantharidin“ schon beim Erwärmen auf 95—100°, sowie durch Essigsäureanhydrid in Eisessig bei Zimmertemperatur über, dagegen nicht durch Essigsäureanhydrid in Sodalösung (H. M.). Wird durch kurzes Erwärmen mit Mineralsäuren oder durch 30-stdg. Kochen mit Wasser in Cantharsäure (Syst. No. 2619) verwandelt (H. M.). — $BaC_{12}H_{14}O_6 + 3 H_2O$ (A., GH.; vgl. H. M.). — $Ag_2C_{12}H_{14}O_6$. Wasserhaltig (A., GH.).

Dimethylester $C_{14}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5(CH_3)_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalze der „Isocantharidinsäure“ und CH_3I (ANDERLINI, GHIRO, *B.* **24**, 1999). — Krystalle (aus Wasser oder Äther). F: 81—82°.

2. *Cantharidinsäure* $C_{10}H_{14}O_5$. Dieser früher als *Bicyclo-[1.1.3]-heptanol-(6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(6)* =

$$\begin{array}{l} H_2C - C \text{———} CO_2H \\ H_2C \quad CH_2 \; > C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ H_2C - CH \end{array}$$

formulierten Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch GADAMER (*Ar.* **252** [1914], 631) und RUDOLPH (*Ar.* **254** [1916], 423) die Formel

$$\begin{array}{l} H_2C - CH - C(CH_3) \cdot CO_2H \\ \quad\quad O \quad | \\ H_2C - CH - C(CH_3) \cdot CO_2H \end{array}$$

erteilt worden; s. Syst. No. 2594.

2. 2-Methyl-5-methoäthenyl-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(1.3), p-Menthen-(8(9))-ol-(2)-dicarbonsäure-(2.6) $C_{12}H_{18}O_5$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H) \text{——} CH_2\\ C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot C<\begin{smallmatrix}CH_2\\ CH_3\end{smallmatrix}$.

Die beiden im folgenden angeführten Derivate, das Mononitril und das Dinitril, leiten sich nicht von derselben, sondern von zwei

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat GADAMER (*Ar.* **255**, 282) festgestellt, daß die Isocantharidinsäure nicht die ihr bis dahin zugeschriebene Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_5$, sondern die oben angegebene Zusammensetzung und Konstitution besitzt; sie ist also nicht mehr als Isomeres der Cantharidinsäure aufzufassen.

diastereoisomeren p-Menthen-(8(9))-ol-(2)-dicarbonsäuren-(2.6) ab, die aber beide genetisch mit d-Carvon verknüpft sind.

Mononitril, Cyanhydrin der hochschmelzenden Dihydrocarvon-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{17}O_3N = CH_3\cdot HC<^{CH(CO_2H)\cdot CH_2}_{C(OH)(CN)\cdot CH_2}>CH\cdot C<^{CH_2}_{CH_3}$. *B.* Aus dem Natriumsalz der hochschmelzenden Dihydrocarvon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1285), $1^1/_4$ Mol.-Gew. KCN und 1 Mol.-Gew. verd. Schwefelsäure in wäßr. Lösung (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 963). — Farblose Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 188—190°. Schwer löslich in Wasser, Benzol, leicht in Alkohol und Äther.

Dinitril, Cyandihydrocarvon-cyanhydrin $C_{12}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot HC<^{CH(CN)\cdot CH_2}_{C(OH)(CN)\cdot CH_2}>CH\cdot C<^{CH_2}_{CH_3}$. *B.* Aus Cyandihydrocarvon (Syst. No. 1285) in Alkohol bei Zusatz von je 1 Mol.-Gew. KCN und Eisessig (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1822). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). Schmilzt zwischen 104° und 108° je nach Art des Erhitzens. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig. $[\alpha]_D^{18}$: +11,5° (in absol. Alkohol; 0,4010 g in 25 ccm Lösung). — Spaltet beim Erhitzen für sich oberhalb 80° oder beim Kochen mit Lösungsmitteln Blausäure ab. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure 2-Methyl-5-isopropenyl-Δ^1-tetrahydro-isophthalsäure (Bd. IX, S. 789).

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_5$.

1. ***2.3.4-Trioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.3.4-Trioxy-benzoesäure, Pyrogallol-carbonsäure-(4),*** meist schlechthin ***Pyrogallol-carbonsäure*** genannt $C_7H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4.5.6-Trioxy-isophthalsäure („Gallocarbonsäure") beim Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* **1**, 468; vgl. VOSWINCKEL, DE WEERTH, *B.* **45** [1912], 1242; BARGELLINI, MOLINA, *R. A. L.* [5] **21** II [1912], 148; *G.* **42** II [1912], 399). Beim Erwärmen von Pyrogallol mit wäßr. Kaliumdicarbonatlösung (v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 3205). Beim Einleiten von CO_2 in eine mit Natriumamalgam versetzte wäßr. Pyrogallollösung (THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2842). — Krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen Nadeln; der Wassergehalt wird verschieden angegeben, und zwar $^1/_3H_2O$ (SE., B.), $1H_2O$ (MASSOL, *Bl.* [3] **23**, 616), $2H_2O$ (LIPPMANN, *M.* **10**, 622). Verliert im Kohlendioxydstrom bei 110° das Krystallwasser (SE., B.). Die im Vakuum getrocknete Pyrogallolcarbonsäure schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 206° und 208° oder zwischen 215° und 220° unter Zersetzung (SCHIFF, *A.* **245**, 37), bei 220° (M.). Sublimiert im Kohlendioxydstrome unzersetzt (SE., B.). 1 Tl. löst sich in 767 Tln. Wasser von 12,5° (SE., B.). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: M. Löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther (SE., B.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 633,7 Cal., bei konstantem Volumen: 634,3 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 133). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 320. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,5\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 253). Farbveränderung von Tropäolin 00 als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 105. Änderung der Leitfähigkeit der Pyrogallolcarbonsäure bei schrittweiser Neutralisation mit Natronlauge: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 752. Wärmetönung bei der Neutralisation mit NaOH: M. Pyrogallolcarbonsäure färbt sich in wäßr. Lösung mit sehr verd. Eisenchlorid violett, mit konzentriertem grünbraun (SE., B.). Liefert mit gelatinösem Wismuthydroxyd und Wasser in der Kälte das Salz $OBiC_7H_5O_5$ (S. 465), bei ca. 100° dagegen ein braunes Pulver von der Zusammensetzung $Bi_3C_6H_7O_8$ (THIBAULT, *Bl.* [3] **29**, 680). — Spaltet bei allmählichem Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 195—200° Kohlendioxyd ab; zugleich tritt bei dieser Temp. nach längerer Zeit Schmelzen ein (SE., B.). Spaltet beim Erhitzen mit Wasser bei 60° CO_2 ab; diese Zersetzung beginnt beim Erwärmen mit Anilin schon bei 40° (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 73, 77). Reduziert alkal. Kupferlösung beim Kochen und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (SE., B.). Die kalt bereitete Lösung der Säure in konz. Schwefelsäure gibt mit wenig HNO_3 eine violette Färbung, die allmählich in Braun übergeht (SE., B.). Die Einw. von $POCl_3$ führt zu Anhydro-bis-[pyrogallol-carbonsäure-(4)] $C_{14}H_{10}O_9$ (S. 465) (SCHI.). Verändert sich beim Erhitzen mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 140° nur spurenweise (Unterschied von Gallussäure), bei höherer Temp. tritt Zersetzung ein unter Gasentwicklung (SE., B.). Alkylierung mit Dimethylsulfat und mit Diazomethan: HERZIG, POLLAK, BREYER, *M.* **25**, 518. — $NaC_7H_5O_5 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser; gibt mit $FeCl_3$ eine violette

Färbung (SE., B.). — $NaC_7H_5O_5 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser; verliert 2 Mol. Wasser bei 115°, das dritte aber erst beim Erhitzen auf 190° im Stickstoffstrome; bei höherer Temperatur zersetzt es sich (M.). — $KC_7H_5O_5 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser; gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (SE., B.). — $Ca(C_7H_5O_5)_2 + 4H_2O$. Krystallkörner. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (SE., B.). — $Ba(C_7H_5O_5)_2 + 5H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser (SE., B.). — $Pb_2C_7H_2O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Weiße Flocken (SE., B.). — $OBiC_7H_5O_5$. *B.* Durch 10-tägige Einw. von gelatinösem wäßr. Wismuthydroxyd auf überschüssige Pyrogallolcarbonsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftabschluß (THIBAULT, *Bl.* [3] **29**, 680). Goldgelbe prismatische Nadeln. Zersetzt sich ohne zu schmelzen zwischen 195° und 200°; D^{18}: 3,51; unlöslich in siedender Essigsäure und den neutralen Lösungsmitteln; färbt sich mit $FeCl_3$ vorübergehend blau. — $(NH_4)(OBi)C_7H_4O_5$. Krystalle (TH.). — $(Na_2)(OBi)C_7H_3O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in Wasser (TH.).

Anhydro-bis-[pyrogallol-carbonsäure-(4)], „Dipyrogallolcarbonsäure" $C_{14}H_{10}O_9$. *B.* Man vermischt Pyrogallol-carbonsäure-(4) mit $POCl_3$, hält 6—7 Stdn. auf 80—90°, zieht überschüssiges $POCl_3$ mit Äther aus, trägt die Masse in die zehnfache Menge kalten Wassers ein und versetzt mit $^1/_3$ des Volums an konz. Salzsäure; man trocknet das Ungelöste zuerst auf Ton, dann im Vakuum über Kalk, löst dann in wenig Alkohol, verdünnt mit Wasser und fällt mit konz. Salzsäure (SCHIFF, *G.* **17**, 553; *A.* **245**, 37). — Gelbliches Pulver von zusammenziehendem Geschmack. In Wasser ist die zuvor in Alkohol aufgequollene Substanz leicht löslich. Die Lösung entwickelt beim Kochen CO_2 und enthält dann Pyrogallol. Verhält sich ähnlich wie Tannin. — $Ba(C_{14}H_9O_9)_2$. Niederschlag.

Pentaacetat $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5O_9(CO \cdot CH_3)_5$. *B.* Beim Erhitzen von Anhydro-bis-pyrogallolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (SCH., *G.* **17**, 555; *A.* **245**, 39). — Weißes Pulver, das sich leicht dunkler färbt.

2.3-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man methyliert 2.3.4-Trioxy-benzoesäure-methylester (10 g) mit Diazomethan (erhalten aus 7 ccm Nitrosomethylurethan), verseift das Reaktionsprodukt und trennt die 2.3-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure von der 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure durch Umkrystallisieren aus Wasser (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 707; **25**, 506). — Nadeln (aus Wasser). F: 204—206°. — Gibt beim Erhitzen bis auf 230° Pyrogallol-1-methyläther (Bd. VI, S. 1081).

2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 3.4-Dimethoxy-salicylsäure[1]) $C_9H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester entsteht neben 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-methylester aus Pyrogallol-carbonsäure-(4) in wenig Alkohol durch Behandeln mit überschüssigem Dimethylsulfat und Kalilauge; man trennt den Ester der Dimethoxysäure von dem Ester der Trimethoxysäure durch Schütteln der äther. Lösung des Gemisches mit Kalilauge, von der der erstere aufgenommen wird; den Ester der Dimethoxysäure scheidet man aus der alkal. Lösung durch Ansäuern ab, nimmt ihn mit Äther auf und verseift ihn nach dem Abdestillieren des Äthers durch Kochen mit verd. Alkalilauge (HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 518; vgl. GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 226). Der 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester entsteht neben geringen Mengen 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-methylester aus 2.3.4-Trioxy-benzoesäure-methylester mit einem Überschuß von Diazomethan in Äther; man verseift den Ester durch Kochen mit Kalilauge (H., P., *M.* **25**, 511, 513). Der 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester entsteht neben wenig 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-methylester aus 2.3-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester (5 g) durch zweimalige Behandlung mit Diazomethan (erhalten aus je 8 ccm Nitrosomethylurethan in Äther) (H., P., *M.* **25**, 509). — Nadeln (aus Wasser). F: 169—172° (unkorr.) (H., P., *M.* **25**, 513). — Geht bei wiederholtem Erhitzen bis etwa 200° unter Gasentwicklung in Pyrogallol-1.2-dimethyläther (Bd. VI, S. 1081) über (H., P., *M.* **25**, 513).

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-methylester entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten aus dem 2.3.4-Trioxy-benzoesäure-methylester durch Kochen mit den berechneten Mengen von KOH und Methyljodid; man verseift durch Behandlung mit konz. alkoh. Kali (WILL, *B.* **21**, 2024). 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure wird erhalten, wenn man 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure in der 2 Mol.-Gew. NaOH entsprechenden Menge Natronlauge löst, mit 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat behandelt und die erhaltene Lösung unter Zusatz von Ätznatron bezw. konz. Natronlauge kocht (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 226). Weitere Bildungen s. in vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Äther). F: 97—99° (HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 510), 99° (W.; G., S.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (W.).

2.3.4-Triäthoxy-benzoesäure $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2.3.4-Triäthoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 388) bei der Oxydation von 2.3.4-Triäthoxy-zimtsäure

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

(S. 507) in Sodalösung mit Kaliumpermanganat (WILL, JUNG, *B.* **17**, 1088). Der 2.3.4-Triäthoxy-benzoesäure-äthylester entsteht aus 2.3.4-Trioxy-benzoesäure-äthylester beim Kochen mit Äthyljodid und KOH in Alkohol; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kali (W., ALBRECHT, *B.* **17**, 2101). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (W., J.; W., A.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt (W., J.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Benzol (W., J.). — Das Silbersalz zerfällt schon bei 130° in CO_2 und Pyrogallotriäthyläther (W., A.). — $AgC_{13}H_{17}O_5$. Krystallinisch. Ziemlich löslich in Wasser (W., A.). — $Ba(C_{13}H_{17}O_5)_2$. Glänzende Krystallhaut (W., A.).

***α′*-[5.6-Dimethoxy-2-carboxy-phenoxy]-*α*-[6-nitro-3.4-dimethoxy-phenyl]-aceton bezw. desmotrope Cyclo-Form** (vgl. Bd. I, S. 37, § 40) $C_{20}H_{21}O_{10}N$ =

$(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot O-CH_2\cdot CO\cdot CH_2-C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$ bezw.

$(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}O\cdot CH_2\\CO-O\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH_2-C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$

(„Nitrooxydihydrotetramethylhämatoxylon"). *B.* Aus Tetramethylhämatoxylon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2569) durch 7—8-stdg. Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 40—45° oder durch kurzes Stehenlassen mit konz. Salpetersäure unterhalb 25° (PERKIN, *Soc.* **81**, 1063).

$(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}O\cdot CH\cdot CO-CH_2\\C(OH)-\end{smallmatrix}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$

— Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 204—205° (Schwärzung und Gasentwicklung) (P., *Soc.* **81**, 1064). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht in heißem Eisessig, unlöslich in verd. Sodalösung (P., *Soc.* **81**, 1064). — Die violette Lösung in Kalilauge wird beim Stehen farblos und scheidet eine Fällung aus, die aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 879) und 6.6′-Dinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 1168) besteht (P., *Soc.* **81**, 1065). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht die Verbindung $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2004) (P., *Soc.* **81**, 1066; P., ROBINSON, *Soc.* **95**, 389).

3.4-Dimethoxy-2-[carboxy-methoxy]-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_7$ = $(CH_3\cdot O)_2(HO_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Kali auf Nitrooxydihydrotetramethylhämatoxylonnitrat („Dinitrotetramethylhämatoxylon") $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$ (Syst. No. 2843), neben 6.6′-Dinitro-3.4.3′.4′-tetramethoxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 1168) und 6-Nitro-3.4-dimethoxy-1-methylbenzol (Bd. VI, S. 879) (HERZIG, POLLAK, *B.* **36**, 2319; H., Po., VOUK, *M.* **25**, 891). Aus dem Tetramethyläther des Hämatoxylins (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2453) durch Oxydation mit $KMnO_4$, neben Metahemipinsäure (S. 552) und Hämatoxylinsäure (Syst. No. 1492) (PERKIN, YATES, *Soc.* **81**, 241). — Nadeln (aus Eisessig). F: 214—215° (PE., Y.), 215—217° (H., Po.; H., Po., V.). Zersetzt sich bei ca. 225—230° unter Gasentwicklung (PE., Y.). Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (PE., Y.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck zum Teil unverändert über, wird zum Teil in das Anhydrid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2842) verwandelt (PE., Y.). Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid (PE., Y.). Beim Erhitzen mit HCl auf 180° entsteht Pyrogallol (PE., Y.). — $Ag_2C_{11}H_{10}O_7$. Gelatinöse Fällung (PE., Y.).

$(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{smallmatrix}O-CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_2\\CH-\end{smallmatrix}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)<\begin{smallmatrix}CO-O\\O\cdot CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}$

2.3.4-Trioxy-benzoesäure-methylester $C_8H_8O_5$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Pyrogallol-carbonsäure-(4) (WILL, *B.* **21**, 2023). — Nadeln + $2^1/_2H_2O$ (aus Wasser). F: 151—152°. — Alkylierung mit Dimethylsulfat und mit Diazomethan: HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 707; *M.* **25**. 506. 511.

2.3-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester $C_9H_{10}O_5$ = $(CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester (S. 467) aus 2.3.4-Trioxy-benzoesäure-methylester (s. o.) mit Diazomethan in Äther (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 707; **25**, 506) oder mit Alkali und Dimethylsulfat (H., P., *M.* **25**, 506). — Nadeln (aus 50%/$_0$igem Alkohol). F: 101—104° (H., P., *M.* **23**, 707). — Gibt mit Diazomethan 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester und wenig 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-methylester (H., P., *M.* **25**, 509).

2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 3.4-Dimethoxy-salicylsäure-methylester[1] $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. S. 465 in dem Artikel 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure. — Darst. aus 2.3.4-Trioxy-benzoesäure-methylester und Diazomethan in Äther: HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 511. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 75—78° (H., P., *B.* **36**, 661; *M.* **25**, 509).

2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. S. 465 in dem Artikel 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure. — Öl. Erstarrt noch nicht bei 0°; Kp: 281° (WILL, *B.* **21**, 2024).

3.4-Dimethoxy-2-acetoxy-benzoesäure-methylester $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzoesäure-methylester beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 512). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62—64°.

3.4-Dimethoxy-2-[carbomethoxy-methoxy]-benzoesäure-methylester $C_{13}H_{16}O_7 = (CH_3\cdot O)_2(CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der 3.4-Dimethoxy-2-[carboxy-methoxy]-benzoesäure (S. 466) in Methylalkohol mit Methyljodid (HERZIG, POLLAK, VOUK, *M.* **25**, 892). — Krystalle (aus Benzol). F: 84—87°.

2.3.4-Trioxy-benzoesäure-äthylester $C_9H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Pyrogallol-carbonsäure-(4) mit Alkohol und HCl (WILL, ALBRECHT, *B.* **17**, 2100). — *Darst.* Man sättigt in einer Druckflasche eine kalte alkoh. Lösung von Pyrogallol-carbonsäure-(4) mit Chlorwasserstoff, erwärmt 2—3 Tage auf 60—70°, konzentriert auf dem Wasserbade, neutralisiert mit $BaCO_3$ und zieht mit Äther aus (SCHIFF, *G.* **17**, 556; *A.* **245**, 40). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) (W., A.). Schmilzt wasserhaltig bei 86°, verliert bei gewöhnlicher Temp. über Schwefelsäure sowie bei 100° das Krystallwasser (W., A.) und schmilzt wasserfrei bei 102° (W., A.; SCH.). Beginnt bei 100° zu sublimieren (W., A.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (W., A.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid grünbraun gefärbt (W., A.).

2.3.4-Triäthoxy-benzoesäure-äthylester $C_{15}H_{22}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.4-Trioxy-benzoesäure-äthylester mit Äthyljodid und KOH in Alkohol (WILL, ALBRECHT, *B.* **17**, 2101). — Leicht flüchtiges Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.3.4-Trioxy-benzoylchlorid $C_7H_5O_4Cl = (HO)_3C_6H_2\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von $SOCl_2$ auf Pyrogallol-carbonsäure-(4) (H. MEYER, *M.* **22**, 432).

2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid $C_{10}H_{11}O_4Cl = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot COCl$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure und PCl_5 (MAUTHNER, *B.* **42**, 194). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 42°. Kp_{11}: 175—176°.

2.3.4-Trimethoxy-benzamid $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure in Benzol mit PCl_5 und leitet in die dabei erhaltene Lösung des 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorids Ammoniak (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 227). — F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser.

6-Nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_7N = (CH_3\cdot O)_3C_6H(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des 6-Nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure-methylesters (s. u.) mittels wäßr.-alkoh. Kalilauge (POLLAK, GOLDSTEIN, *A.* **351**, 167). — Krystallinische Masse (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 154—155°. — Gibt beim Erhitzen auf 170—190° unter Entwicklung von CO_2 den 6-Nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure-methylester und den 1.2- oder 1.3-Dimethyläther des 5-Nitro-pyrogallols (Bd. VI, S. 1086) neben anderen Produkten.

Methylester $C_{11}H_{13}O_7N = (CH_3\cdot O)_3C_6H(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure-methylester in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) (POLLAK, GOLDSTEIN, *A.* **351**, 165). Beim Erhitzen von 6-Nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure auf 170—190° neben dem 1.2- oder 1.3-Dimethyläther des 5-Nitro-pyrogallols und anderen Produkten (P., G.). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 74°.

2.3.4-Trioxy-dithiobenzoesäure, Pyrogallol-dithiocarbonsäure-(4) $C_7H_6O_3S_2 = (HO)_3C_6H_2\cdot CS_2H$. *B.* Aus äquivalenten Mengen von Pyrogallol und Kaliumxanthogenat und etwas Alkohol bei 100° (LIPPMANN, *M.* **10**, 620). — Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Wird bei 70° wasserfrei und schmilzt dann bei 154° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Geht beim Erhitzen mit konz. Kalilauge in Pyrogallol-carbonsäure (4) über.

---

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

2. ***2.4.5-Trioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.5-Trioxy-benzoesäure, Oxyhydrochinon-carbonsäure-(5)***[1] $C_7H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen von Oxyhydrochinon in wäßr. Natriumdicarbonatlösung im Kohlendioxydstrom (THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2840). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei. Zersetzt sich von 210° ab; schmilzt bei 217—218°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. Die wäßr. Lösung färbt sich mit Barytwasser rot. Die wäßr. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid vorübergehend blau bis rot, durch viel Eisenchlorid braun gefärbt. — Wird von Natriumamalgam zu Dihydroresorcin (Bd. VII, S. 554) und anderen Produkten reduziert.

(Formel: CO_2H, OH, HO, OH)

2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure, Asaronsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WILL, *B.* **21**, 615; GATTERMANN, EGGERS, *B.* **32**, 291. — *B.* Entsteht neben Asarylaldehyd (Bd. VIII, S. 389) und anderen Produkten beim Eintröpfeln einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 750 g Wasser in eine zum Sieden erhitzte Lösung von 10 g Asaron (Bd. VI, S. 1129) in 450 g Wasser (RIZZA, BUTLEROW, Ж. **19**, 3; *B.* **20** Ref., 222; *J.* **1887**, 1336; vgl. POLECK, *B.* **17**, 1416). — *Darst.* Man suspendiert 15 g Asaron in einer siedenden Lösung von 40 g Natriumdicarbonat in 600 g Wasser und fügt innerhalb $^1/_2$ Stde. eine heiße Lösung von 35 g Kaliumpermanganat in 500 g Wasser hinzu; aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich beim Ansäuern und Abkühlen die Asaronsäure ab (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 3680). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (R., BU.). Kp: ca. 300° (R., BU.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Benzol und Ligroin (R., BU.). — Gibt in Eisessig mit 81%iger Salpetersäure 5-Nitro-oxyhydrochinon-trimethyläther (Bd. VI, S. 1090) (F., Sz.). Bei der Destillation mit frisch gelöschtem Kalk tritt Spaltung ein in CO_2 und Oxyhydrochinontrimethyläther (Bd. VI, S. 1088) (R., BU.; W.). Beim Erhitzen von Asaronsäure mit Salzsäure (D: 1,16) auf 150° entstehen CO_2, CH_3Cl und eine Verbindung $C_{12}H_8O_4$ (?) [Nadeln (aus Wasser); löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und wird in wäßr. Lösung von Eisenchlorid schwarz gefärbt] (R., BU.).

2.4.5-Triäthoxy-benzoesäure $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation der beiden stereoisomeren 2.4.5-Triäthoxy-zimtsäuren (S. 507) in verd. Natronlauge mit Kaliumpermanganatlösung oberhalb 60° (WILL, *B.* **16**, 2113). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk Oxyhydrochinontriäthyläther (Bd. VI, S. 1089).

2.4.5-Triacetoxy-benzoesäure $C_{13}H_{12}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.5-Trioxy-benzoesäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wenig H_2SO_4 (THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2841). — Tafeln und Nadeln (aus Benzol oder Toluol). F: 162—163°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform.

3. ***2.4.6-Trioxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.6-Trioxy-benzoesäure, Phloroglucin-carbonsäure-(2)*** $C_7H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1 Tl. Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) in 1 Tl. Wasser bei 60—70° mit 2 Tln. $KHCO_3$ (SKRAUP, *M.* **10**, 724; vgl. WILL, ALBRECHT, *B.* **17**, 2103; WILL, *B.* **18**, 1323; AF HÄLLSTRÖM, *B.* **38**, 2288). Beim Einleiten von CO_2 in ein Gemisch von Phloroglucin, $KHCO_3$ und Glycerin (BRUNNER, *A.* **351**, 324). Beim Einleiten von CO_2 in eine über Natrium (1 At.-Gew. oder mehr) siedende äther. Lösung von Phloroglucin (ODDO, MAMELI, *R. A. L.* [5] **10** II, 242). — Krystalle mit 1 H_2O (WILL, ALB.). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol (WILL, ALB.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,1\times10^{-2}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 253). Änderung der Leitfähigkeit bei schrittweiser Neutralisation mit Natronlauge: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 752. Phloroglucincarbonsäure gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung eine blaue Färbung, die bald schmutzig braun wird (WILL, ALB.). — Phloroglucincarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen allmählich unter Bildung von CO_2 und verflüssigt sich bei dem Schmelzpunkt des Phloroglucin (206°) (WILL, ALB.). Die Abspaltung von CO_2 erfolgt in geringem Maße schon bei 100° (WILL, ALB.). Beim Erwärmen von Phloroglucincarbonsäure mit Wasser beginnt die Kohlendioxydabspaltung schon unterhalb des Siedepunktes des Wassers; beim Kochen mit Wasser wird Phloroglucincarbonsäure vollständig in CO_2 und Phloroglucin gespalten (WILL, ALB.). Eine Lösung von Phloroglucincarbonsäure in einem Überschuß von Kalilauge färbt sich an der Luft braun; beim Kochen einer solchen Lösung tritt Zersetzung ein (WILL, ALB.). Phloroglucincarbonsäure läßt sich im Gegensatz zu Gallussäure und Pyrogallolcarbonsäure durch $SOCl_2$ nicht in das Säurechlorid überführen (H. MEYER, *M.* **22**, 432). Liefert mit $POCl_3$ Anhydro-bis-phloroglucincarbonsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (S. 469) (SCHIFF, *A.* **245**, 40). Durch Einw. von gelatinösem Wismuthydroxyd auf überschüssige Phloroglucincarbonsäure bei Wasserbadtemperatur

(Formel: CO_2H, HO, OH, OH)

[1] Die Konstitution dieser Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BARGELLINI, MARTEGIANI (*G.* **42** II, 351) bewiesen worden; vgl. auch v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 388 Anm.

entsteht unter CO_2-Entwicklung die Phloroglucin-Wismutverbindung $(OBi)_3C_6H_3O_3$ (Bd. VI, S. 1099) (THIBAULT, *Bl.* [3] **29**, 682). Phloroglucincarbonsäure gibt beim Behandeln mit Alkohol und HCl CO_2 und Phloroglucindiäthyläther (WILL, ALB.). Bei der Einw. von CH_3I auf das Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure entstehen neben dem 2.4.6-Trioxy-benzoesäure-methylester (s. u.) freie Phloroglucincarbonsäure und 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (S. 496) (HERZIG, WENZEL, ALTMANN, *M.* **22**, 216, 219). Phloroglucincarbonsäure läßt sich durch Diazomethan stufenweise bis zum 2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure-methylester (S. 470) methylieren (HE., WE., *M.* **23**, 81). — Phloroglucincarbonsäure färbt die Haut braun (WILL, ALB.). — $AgC_7H_5O_5$ (HE., WE., ALT.).

Anhydro-bis-phloroglucincarbonsäure, „Diphloroglucincarbonsäure" $C_{14}H_{10}O_9$. *B.* Man behandelt Phloroglucincarbonsäure mit $POCl_3$ bei 80—90°, entfernt überschüssiges $POCl_3$ mit trocknem Äther, trägt in kaltes Wasser ein und versetzt mit konz. Salzsäure (SCHIFF, *G.* **17**, 556; *A.* **245**, 40). — Rotbraun, amorph. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. Verhält sich ähnlich wie Tannin.

Phlorotanninrot $C_{14}H_8O_6$. *B.* Beim Erhitzen von im Vakuum getrockneter Anhydro-bis-phloroglucincarbonsäure (s. o.) auf 160—175°; man behandelt das Produkt mit Wasser, nimmt das Ungelöste in Ammoniak auf und fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure; den Niederschlag löst man noch einmal in Ammoniak und fällt die Lösung fraktioniert mit Salzsäure (SCHIFF, *G.* **19**, 298; *A.* **252**, 88). — Rotes Pulver. Schmilzt erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, etwas mehr in Alkohol. Leicht löslich in verd. Alkalien und in kalter konz. Schwefelsäure. Die alkal. Lösungen fluorescieren.

Tetraacetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen von Phlorotanninrot (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *G.* **19**, 300; *A.* **252**, 90). — Gelbe Blätter oder Schuppen (aus Alkohol). Die alkoh. Lösung fluoresciert gelbgrün.

2.6-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **22**, 794. — *B.* Man erhitzt die bei 160—180° im Vakuum getrocknete Natriumverbindung des Phloroglucinmonomethyläthers (Bd. VI, S. 1101) (erhalten aus 1,64 g Natrium in absol. Methylalkohol mit 10 g Phloroglucinmonomethyläther) in einem mit CO_2 bis zu 5 Atmosphären Druck gefüllten Autoklaven 6 Stdn. auf 110—120° (HERZIG, WENZEL, *M.* **22**, 227). — Etwas grau gefärbte Nadeln (aus Äther + Benzol). Schmilzt bei 141° unter Abspaltung von CO_2 (H., W.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr wenig in Wasser und Benzol (H., W.). — Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in Methylalkohol entsteht Phloroglucindimethyläther (H., W.).

2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoesäure, 4.6-Dimethoxy-salicylsäure[1]) $C_9H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phloroglucindimethyläthers (Bd. VI, S. 1101) mit CO_2 unter Druck (HERZIG, WENZEL, TÖLK, *M.* **23**, 96). Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoesäure-methylester (S. 470) durch kurzes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° oder durch Kochen mit wäßr.-alkoh. Kali (H., W., T., *M.* **23**, 95). — Nadeln (aus Äther-Benzol). F: 152—154° (Zers.). — $Ba(C_9H_9O_5)_2$. Nadeln (aus Wasser).

2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd in alkal. Suspension mit $KMnO_4$ (HERZIG, WENZEL, GEHRINGER, *M.* **24**, 873). Bei Kochen von 2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure-methylester (S. 470) mit 2 Mol.-Gew. wäßr.-alkoh. Kali (H., W., TÖLK, *M.* **23**, 97). — Nadeln (aus Methylalkohol oder 50%igem Äthylalkohol). F: 142—144° (Zers.) (H., W., G.).

2.4.6-Trioxy-benzoesäure-methylester $C_8H_8O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phloroglucincarbonsäure mit 1 Mol.-Gew. Diazomethan in Äther unter Kühlung (HERZIG, WENZEL, TÖLK, *M.* **23**, 86). Durch kurze Einw. von CH_3I auf phloroglucincarbonsaures Silber in der Kälte (H., W., ALTMANN, *M.* **22**, 219). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 174—176° (H., W., T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol und Wasser (H., W., *B.* **32**, 3541), sehr wenig in CCl_4 (H., W., A.). — Bleibt bei der Behandlung mit Methylalkohol und HCl unverändert (H., W., A.).

2.6-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester $C_9H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **22**, 794. — *B.* Durch Einw. von Diazomethan auf 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure (s. o.) (HERZIG, WENZEL, *M.* **22**, 229). Aus 2.4.6-Trioxy-benzoesäure-methylester (s. o.) mit einem Mol.-Gew. Diazomethan in kaltem Äther (H., W., TÖLK, *M.* **23**, 88). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 114—116° (H., W.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr wenig in Wasser (H., W.). — Wird durch Schwefelsäure bei 90—95° zu 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure, dagegen durch alkoh. Kali zum Phloroglucinmonomethyläther (Bd. VI, S. 1101) verseift (H., W.).

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 4.6-Dimethoxy-salicylsäure-methylester[1]) $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester (S. 469) durch 1 Mol.-Gew. Diazomethan in Äther (HERZIG, WENZEL, TÖLK, *M.* **23**, 90). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 107—109°.

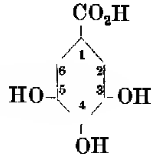
2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther (Bd. VI, S. 1101), Chlorameisensäuremethylester und $AlCl_3$, neben 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoesäure-methylester und einer Verbindung $C_{12}H_{14}O_7$ (HERZIG, WENZEL, TÖLK, *M.* **23**, 92). Durch Erhitzen von 2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure (S. 469) (H., W., GEHRINGER, *M.* **24**, 874) oder von 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoesäure-methylester (s. o.) (H., W., T., *M.* **23**, 90) mit methylalkoholischem Kali und Methyljodid am Rückflußkühler. — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 67—70° (H., W., T.).

2 oder 4-Oxy-4.6- oder 2.6-diacetoxy-benzoesäure-methylester $C_{12}H_{12}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von $^1/_2$ g 2.4.6-Trioxy-benzoesäure-methylester (S. 469) mit 10 g Essigsäureanhydrid (HERZIG, WENZEL, ALTMANN, *M.* **22**, 224). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 83—86°.

4-Methoxy-2.6-diacetoxy-benzoesäure-methylester $C_{13}H_{14}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2(CH_3\cdot O)C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester (S. 469) durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZIG, WENZEL, TÖLK, *M.* **23**, 89). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92—94°. — Liefert mit alkoh. Kali Phloroglucinmonomethyläther.

2.4.6-Triacetoxy-benzoesäure-methylester $C_{14}H_{14}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von 2.4.6-Trioxy-benzoesäure-methylester (S. 469) mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid (HERZIG, WENZEL, ALTMANN, *M.* **22**, 225). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 77—79°.

2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von Phloroglucintrimethyläther (Bd. VI, S. 1101) mit Chlorameisensäureäthylester und $AlCl_3$ (HERZIG, WENZEL, GEHRINGER, *M.* **24**, 875). Aus 2.4.6-Trimethoxy-benzoesäure (S. 469), Äthyljodid und KOH (H., W., G., *M.* **24**, 874). — Nadeln (aus Ligroin). F: 77—78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sonst leicht löslich.



4. ***3.4.5-Trioxy-benzol-carbonsäure-(1), 3.4.5-Trioxy-benzoesäure, Pyrogallol-carbonsäure-(5), Gallussäure*** (Acidum gallicum) $C_7H_6O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. Die vom Namen „Gallussäure" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert.

Geschichtliches.

Gallussäure wurde 1786 von SCHEELE (vgl. SCHEELE, Sämtliche physische und chemische Werke, herausgeg. von HERMBSTÄDT, Bd. II [Berlin 1793], S. 401; *Crells Annalen* **1787 I**, 3) im fermentierenden Galläpfelauszug entdeckt. DIZÉ (*Grens Journ. der Physik* **7** [1793], 400) wiederholte und bestätigte SCHEELES Versuche. Die Zusammensetzung der Gallussäure wurde 1834 von PELOUZE (*A. ch.* [2] **54**, 350; *A.* **10**, 158) ermittelt. Nähere Angaben über die Geschichte der Gallussäure s. bei KOPP, Geschichte der Chemie, Tl. IV [Braunschweig 1847], S. 366, und bei DEKKER, Die Gerbstoffe [Berlin 1913], S. 346. Ältere Literatur über Gallussäure s. auch in *Gm.* **3**, 309.

Vorkommen und Bildung aus Naturstoffen.

Gallussäure ist als Bestandteil vieler Gerbstoffe im Pflanzenreiche weit verbreitet. Als Produkt der Fermentation wird sie auch zuweilen in freiem Zustande angetroffen. So findet sie sich in geringer Menge ungebunden neben Tannin (Bildung aus diesem s. S. 471, 472) in den Galläpfeln von Quercus infectoria (Aleppogallen) (DIZÉ, *Grens Journ. der Physik* **7** [1793], 401; vgl. FREUDENBERG, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe [Berlin 1920], S. 33, Anm. 1, 90). Ferner wurde Gallussäure gewonnen: Aus den Eicheln (Wallonen) von Quercus Aegilops L. durch Erhitzen mit heißem Wasser in sehr geringer Menge (STENHOUSE, *A.* **45**, 15). Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Gerbstoffes aus den Blättern von Carpinus Betulus L. (Hainbuche) auf 100° zu ca. 10% (ALPERS, *Ar.* **244**, 597, 598). Aus den Rhizomen von Rhabarberarten (W. T. BRANDE, *Quarterly Journal of Science, Liter. and Arts* **10** [1821], 291; *Berzelius' Jahresber.* **2** [1823], 121; R. BRANDES, *Ar.* **56** [1836], 24, 30, 41; SCHLOSSBERGER, DOEPPING, *A.* **50**, 219; BLEY, DIESEL, *Ar.* **99**, 127; HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 339; vgl. TSCHIRCH, HEUBERGER,

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

Ar. **240**, 621). Aus dem Gerbstoff des Rhizoms von Polygonum Bistorta L. (Natterwurz) durch Alkalischmelze (BIAŁOBRZESKI, *Ch. Z.* **24** Repert., 87; ILJIN, *Ch. Z.* **29**, 491) oder durch Hydrolyse mit 1,5%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 100° (BIA.). Bei der Hydrolyse des Gerbstoffs verschiedener Nymphaeaceenrhizome, wie Nymphaea alba (weiße Teichrose), Nymphaea odorata, Nuphar luteum (gelbe Teichrose), Nuphar advenum, mit verd. Schwefelsäure (FRIDOLIN, *Pharmaz. Zeitschrift für Rußland* **23**, **443**, 459, 543, 553; *B.* **17** Ref., 487). Gallussäure ist im fermentierenden Rauchopium enthalten (CALMETTE, *Revue scientifique* **49** [1892], 285). Sie findet sich nach GRÜTTNER (*Ar.* **236**, 293) in geringer Menge präformiert in der Rinde von Hamamelis virginica L. (Bildung aus Hamamelitannin s. S. 472). Trimethyläthergallussäure erhält man aus dem wasserlöslichen Anteil des alkoh. Extraktes der Rinde von Prunus virginiana beim Ausziehen mit Äther (POWER, MOORE, *Soc.* **95**, 253). Gallussäure wurde weiter erhalten aus den Schalen der Früchte von Caesalpinia Coriaria Willd. (Dividivi) durch Kochen mit Wasser (STEN., *A.* **45**, 17). Als Methylester aus den Früchten von Caesalpinia brevifolia Baill. (Algarobilla) durch Extraktion mit heißem Wasser (NIERENSTEIN, *C.* **1905** II, 527; vgl. ZÖLFFEL, *Ar.* **229**, 130). Ferner wurde Gallussäure gewonnen aus dem Gerbstoff der Blätter von Haematoxylon campechianum L. (Blauholzbaum) beim Behandeln mit siedender verd. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **77**, 426). Ans dem aus den Stengeln von Pelargonium zonale L. ausgepreßten Saft (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **51**, 334, 335; *A.* **8**, 238). Aus den Blättern von Ailanthus glandulosa Desf. (PER., WOOD, *Soc.* **73**, 382). Aus Coriaria thymifolia durch Extraktion mit siedendem Wasser (EASTERFIELD, ASTON, *Soc.* **79**, 122). Aus Coriaria ruscifolia (EAST., AST.). Aus Coriaria myrtifolia (PER., *Soc.* **77**, 429). Aus den Samen von Mangifera indica L. (Mangobaum) durch Kochen mit Wasser (AVEQUIN, *A. ch.* [2] **47**, 33, 35). Aus den Gallen von Pistacia Terebinthus L. (MARTIUS, *A.* **21**, 197) zu ca. 15% (LE DANOIS, zit. bei WIESNER, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 3. Aufl., Bd. II [Leipzig 1918], S. 160). Aus dem tanninartigen Gerbstoff der Blätter von Pistacia Lentiscus L. (Mastixbaum) durch siedende verd. Schwefelsäure (PER., WOOD, *Soc.* **73**, 375, 376). Bei der Kalischmelze des aus einem Gerbstoff der Blätter von Pistacia Lentiscus L. mit siedender verd. Schwefelsäure gewonnenen Phlobaphens neben Phloroglucin (PER., WOOD, *Soc.* **73**, 377, 378). Aus den Blättern und Blüten von Rhus Toxicodendron L. (Giftsumach) durch Extraktion mit Äther (ACREE, SYME, *Am.* **36**, 306, 312, 320). Aus dem Holze von Rhus rhodanthema F. v. M. (PER., *Soc.* **71**, 1197). Über Gewinnung aus Rhus Coriaria L. s. Bildung aus Sumachgerbstoff, S. 472. Gallussäure wurde erhalten aus dem Holze von Quebracho colorado (Argentinien) durch Kochen mit Schwefelsäure (PER., GUNNELL, *Soc.* **69**, 1307). Sie findet sich im Bündener Rotwein infolge fermentativer Zersetzung des im Wein enthaltenen Gerbstoffes (SIMMLER, *Ann. d. Physik* **115**, 617; *J.* **1861**, 923). Wurde ferner erhalten beim Behandeln der jungen Zweige der Linde (Tilia) mit siedendem Wasser (LANGLOIS, *C. r.* **17** [1843], 511, 512). Aus dem chinesischen Tee (HLASIWETZ, MALIN, *A.* **142**, 234; *Z.* **1867**, 271). Aus den Blättern und Stengeln von Tamarix africana Poir. und Tamarix gallica L. (PER., WOOD, *Soc.* **73**, 379, 380). Aus dem in der Wurzelrinde von Punica Granatum L. (Granatbaum) (neben einem Ellagengerbstoff vorkommenden) Gallusgerbstoff durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (REMBOLD, *A.* **143**, 285). Aus den Früchten von Terminalia Chebula (Myrobalanen) durch Extraktion mit Äther (zu ca. 1%) (Z., *Ar.* **229**, 156). Gewinnung aus Chebulinsäure s. S. 472. Aus dem Samen von Eugenia Jambolana Lam. (Jambulsamen) (zu 1,65%) (ELBORNE, *Pharmaceut. Journ. and Transact.* [3] **18**, 921). Gewinnung aus dem Gerbstoff der Rinde von Eucalyptus occidentalis Endl. s. Bildung aus Malletotannin, S. 472. Aus den Früchten von Cornus sericea L'Hérit. bei der Extraktion mit Wasser (STOCKTON, ELDREDGE, *Chem. N.* **98**, 191). Aus den Blättern von Arctostaphylos Uva-ursi durch Extraktion mit siedendem Wasser (KAWALIER, *A.* **82**, 241; **84**, 356; vgl. PER., *Soc.* **77**, 424). Aus einem auf dem Dampfbade bereiteten wäßr. Auszuge der Blätter von Vaccinium Vitis Idaea L. (Preißelbeere) in sehr geringer Menge (KANGER, *A. Pth.* **50**, 56). Aus dem Samenkern von Mimusops coriacea Miq. zu 0,3% (PECKOLT, *Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges.* **14**, 30). Aus dem alkoh. Extrakt der Blätter von Olea europaea L. (Olive) (CANZONERI, *G.* **36** II, 376) und aus dem Puglia-Olivenöl (CAN., *G.* **27** II, 3). Aus den lufttrocknen Blättern von Hancornia speciosa Müll. Arg. zu 0,08% (PECK., *Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges.* **19**, 537).

Gallussäure entsteht aus Myricetin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2569) durch Kalischmelze, neben Phloroglucin (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **69**, 1291). Aus dem im chinesischen Rhabarber vorkommenden Glykogallin $C_{13}H_{16}O_{10}$ (*Syst. No.* 4776) *durch siedende verd. Schwefelsäure, neben* d-Glykose (GILSON, *C. r.* **136**, 386). Bei der Einw. siedender

OH
HO· —O—C— ·OH
—CO—C·OH OH
OH

verd. Säuren auf das ebenfalls im chinesischen Rhabarber enthaltene Tetrarin $C_{32}H_{32}O_{12}$ (Syst. No. 4776), neben d-Glykose, Zimtsäure und Rheosmin $C_{10}H_{12}O_2$ (Syst. No. 4776) (GIL.). Durch fermentativen Abbau von Tannin (Syst. No. 4776) durch Pilzsporen (SCHEELE, Sämtliche physische und chemische Werke, herausgeg. von HERMBSTÄDT, Bd. II [Berlin 1793], S. 401; *Crells Annalen* **1787** I, 3; STEER, *J.* **1856**, 482) von Penicillium glaucum oder

Aspergillus niger, neben d-Glykose (VAN TIEGHEM, *C. r.* **65**, 1091; *Z.* **1868**, 222). Bei der Einwirkung des Fermentes Tannase (Syst. No. 4853) auf Tannin (FERNBACH, *C. r.* **131**, 1214) am besten bei 67°, neben d-Glykose (POTTEVIN, *C. r.* **131**, 1216; **132**, 705). Beim Behandeln von Tannin mit Alkalien in der Kälte (HERMBSTÄDT, in SCHEELE, Sämtl. Werke, Bd. II, S. 406 Anm.). Beim Eintragen von Tannin, gelöst in Wasser, in siedende Natronlauge von 36° Bé (SISLEY, *Bl.* [4] **5**, 730). Durch Kochen von Tannin mit verd. Schwefelsäure, neben d-Glykose (STRECKER, *A.* **81**, 249; **90**, 331; vgl. POT., *C. r.* **132**, 706; FEIST, *Ch. Z.* **32**, 918). Durch Hydrolyse des Sumachgerbstoffs (Gerbstoff von Rhus Coriaria L.) (Syst. No. 4776) mit heißem Wasser (STENHOUSE, *A.* **45**, 9) oder heißen verd. Säuren (STEN., *A.* **45**, 11, 13; LÖWE, *Fr.* **12**, 131) neben d-Glykose (GÜNTHER, mediz. Dissertation [Dorpat 1871], S. 19). Aus Chebulinsäure (aus Terminalia Chebula) (Syst. No. 4776) beim Erhitzen mit Wasser auf 100—150° (FRIDOLIN, *Pharmaz. Zeitschr. für Rußland* **23**, 577, 578; *J.* **1884**, 1444; THOMS, *C.* **1906** I, 1829) oder mit verd. Schwefelsäure (ADOLPHI, *Ar.* **230**, 704) oder beim Behandeln mit kalter verd. Natronlauge unter Luftabschluß (THOMS). Durch Hydrolyse von Hamamelitannin (Syst. No. 4865) mit siedender 3%iger Schwefelsäure oder verd. wäßr. Jodwasserstoffsäure (GRÜTTNER, *Ar.* **236**, 313, 314). Wurde in geringer Menge neben Phloroglucin erhalten beim Erhitzen von Malletotannin (Gerbstoff der Rinde von Eucalyptus occidentalis Endl.) (Syst. No. 4865) mit Zinkstaub und NaOH (DEKKER, *C.* **1909** I, 1708).

Rein chemische Bildungen.

Gallussäure entsteht beim Schmelzen von 5-Methyl-pyrogallol (Bd. VI, S. 1112) (ROSAUER, *M.* **19**, 565), von 3.5-Dijod-4-oxy-benzoesäure (BARTH, SENHOFER, *B.* **8**, 1484 Anm.), 5-Brom-protocatechusäure (S. 400) (BARTH, *A.* **142**, 247; B., SENHOFER, *B.* **8**, 1484 Anm.) oder 4-Brom-3.5-dioxy-benzoesäure (B., S., *A.* **164**, 118) mit Kali. Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Trimethyläthergallussäure (S. 481) (HEFFTER, *B.* **34**, 3009). Durch Erhitzen von 2-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure (S. 541) mit Jodwasserstoffsäure (HAMBURG, *M.* **19**, 607). Beim Erhitzen von Kotarnsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2891) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° (ROSER, *A.* **254**, 346).

$O\cdot CH_3$; $CH_2<^{O-}_{O-}$ ... $-CO_2H$, $-CO_2H$

Darstellung.

Zur Darstellung von Gallussäure dient das von SCHEELE stammende Verfahren der fermentativen Spaltung von Tannin (vgl. S. 471). Man zieht zerkleinerte Galläpfel mit Wasser aus und läßt die wäßr. Lösung schimmeln. WITTSTEIN (*J.* **1853**, 435) empfiehlt für die Verarbeitung von chinesischen Galläpfeln den Zusatz von Hefe. — Nach CALMETTE (D. R. P. 129164; *C.* **1902** I, 739) werden die tanninhaltigen Extrakte durch Einleiten von Dampf bei 100° sterilisiert, auf 35—42° abgekühlt und mit Reinkulturen von Aspergillus gallomyces geimpft; durch Zuführung von sterilisierter Luft in den unteren Teil der Flüssigkeit und beständiges Rühren soll das Wachstum des Pilzes möglichst innerhalb der Flüssigkeitsmasse erreicht werden. — Gewinnung von Gallussäure aus gallussäurehaltigen Mutterlaugen durch Fällen der Säure in schwach essigsaurer Lösung als reines gallussaures Blei: HEINEMANN, D. R. P. 126042; *C.* **1901** II, 1286. — Über die technische Darstellung der Gallussäure vgl. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 617.

Physikalische Eigenschaften.

Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser) (PELOUZE, *A. ch.* [2] **54**, 349, 352; *A.* **10**, 156, 159). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **102** II a, 867; *Z. Kr.* **25**. 523; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 501). Verliert bei 100° (GRÜTTNER, *Ar.* **236**, 295), bei 120° (PEL.) das Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 225° (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 340), 230° (VOGL, *M.* **20**, 398), 235—240° (PERKIN, GUNNELL, *Soc.* **69**, 1307), 238—240° (PERKIN, WOOD, *Soc.* **73**, 376), 239—240° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **69**, 1292). D_4 (fest): 1,694 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 1612; **13**, 1074). Löslich in 3 Tln. siedendem Wasser (WACKENRODER, *Ar.* **77**, 262), in 100 Tln. Wasser von 13° (BRACONNOT, *A. ch.* [2] **46**, 208; *A.* **1**, 27), in 130 Tln. (SENHOFER, BRUNNER, *M.* **1**, 480), 132 Tln. (ROSENHEIM, SCHIDROWITZ, *Soc.* **73**, 882) Wasser von 12,5°. Ausdehnung der wäßr. Lösung: FOLGHERAITER, *Ann. d. Physik*, Beibl. **5**, 345. — Wärmetönung beim Lösen der Gallussäure in Wasser: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 177; WERNER, *Ж.* **18**, 26; MASSOL, *Bl.* [3] **23**, 614. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 15° 27,95 Tle. (BOURGOIN, *Bl.* [2] **29**, 245), 22,2 Tle. Gallussäure (ROS., SCHI., *Soc.* **73**, 882). Ausdehnung der Lösung in absol. Alkohol: FO., *Ann. d. Physik*, Beibl. **5**, 345. Es lösen bei 15° je 100 Tle. Äther 2,50 Tle.; 90%iger Alkohol 18,90 Tle.; Aceton 29,4 Tle.; Essigester 8,4 Tle. (ROS., SCHI., *Soc.* **73**, 882); Gallussäure ist unlöslich in Chloroform (ERNST, ZWENGER, *A.* **159**. 29) und Benzol (ROS., SCHI.). Molekulare Verbrennungswärme der Gallussäure bei konstantem Vol.: 634,7 Cal.;

bei konstantem Druck: 634,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 132). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 320. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt) bei 25°: 4×10^{-5} (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 252). elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen: WHITE, JONES, *Am.* **42**, 532. — Grad der Farbveränderung von Methylorange bezw. Dimethylaminoazobenzol als Maß der Affinität: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 163; SALM, *Ph. Ch.* **63**, 105. Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **83**, 752. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Alkali: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 176; WERNER, Ж. **18**, 26; MASSOL, *Bl.* [3] **23**, 614.

Chemisches Verhalten.

Gallussäure zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Pyrogallol (SCHEELE, Sämtliche physische und chemische Werke, herausgeg. von HERMBSTÄDT, Bd. II [Berlin 1793], S. 404; *Crells Annalen* **1787** I, 5; BRACONNOT, *A.* **1**, 26; *A. ch.* [2] **48**, 206; PELOUZE, *A.* **10**, 159; LIEBIG, *A.* **101**, 48). Der gleiche Zerfall tritt ein beim Erhitzen von 1 Tl. Gallussäure mit 3 Tln. Wasser im Autoklaven auf 200—210° (DE LUYNES, ESPERANDIEU, *C. r.* **81**, 489; *A. ch.* [4] **12**, 119; *J.* **1865**, 400; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 72), sowie beim Erhitzen mit Glycerin auf 190—200° (THORPE, *Pharmaceut. Journ. and Transact.* [3] **11**, 990; *Chem. N.* **43**, 109; *J.* **1881**, 558) oder mit 2 Tln. Anilin auf 115° (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **7**, 549; [3] **15**, 72). — Bleibt die alkal. Lösung der Gallussäure an der Luft stehen, so färbt sie sich unter Sauerstoffabsorption dunkelrot; Bleizucker erzeugt alsdann einen ziegelroten Niederschlag (BÜCHNER, *A.* **53**, 369; HARNACK, *Ar.* **234**, 537; vgl. CHEVREUL, *C. r.* **57**, 893). Über die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption durch Gallussäure in alkal. Lösung vgl. LIEBIG, *A.* **77**, 111; über die Abhängigkeit der Sauerstoffabsorption von der Konzentration des Alkalis vgl. VAUBEL, *Z. Ang.* **18**, 391. Leitet man Luft bei niedriger Temp. (—5° bis +5°) in eine Lösung von Gallussäure bei Gegenwart von nur wenig Alkali (2—3 Mol.), so bildet sich Galloflavin (S. 478) (BOHN, GRAEBE, *B.* **20**, 2328; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf. D. R. P. 37934; *Frdl.* **1**, 567). Gallussäure reduziert Ferrisalze, und das entstandene Oxydationsprodukt erzeugt dann mit dem gebildeten Ferrosalz eine schwarzblaue Verbindung (CHEVREUL, *Ann. d. Physik* **17**, 177; BARRESWIL, *C. r.* **17**, 739; PERSOZ, *C. r.* **17**, 1064). Auf Zusatz von wenig Ferrichlorid zu Gallussäure entsteht ein blauschwarzer Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit grüner Farbe löst (WACKENRODER, *A.* **31**, 78; *Ar.* **77**, 269; vgl. ETTI, *B.* **11**, 1882 Anm. 1; SILBERMANN, OZOROVITZ, *C.* **1908** II, 1024). Eine oxydfreie Ferrosulfatlösung gibt mit Gallussäure keine Färbung; beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung lasurblau und setzt einen blauschwarzen Niederschlag ab (WACKENRODER, *A.* **31**, 76, 77; ALPERS, *Ar.* **244**, 598). Einw. von $FeCl_3 + NH_3$: SI., OZ., *C.* **1908** II, 1024 [1]). Aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Kaliumferricyanid fällt Gallussäure sofort Berlinerblau (WACKENRODER, *Ar.* **77**, 269). Bei der Einw. von Kaliumferricyanid in wäßriger, Natriumacetat enthaltender Lösung entsteht Purpurogallincarbonsäure (S. 479) (A. G. PERKIN, STEVEN, *Soc.* **83**, 199). Salpetersäure oxydiert Gallussäure zu Oxalsäure (SCHEELE, *Crells Annalen* **1787** I, 6; WACKENRODER, *Ar.* **77**, 264; SCHIFFER, *B.* **25**, 722). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat in Schwefelsäure in der Kälte entsteht Ellagsäure (Syst. No. 2843) (OSER, FLÖGL, *B.* **9**, 135; vgl. NIERENSTEIN, *B.* **43** [1910], 2016). Jod wirkt auf Gallussäure in Gegenwart von Wasser lediglich als Oxydationsmittel; unter den Oxydationsprodukten findet sich z. B. Ellagsäure (Syst. No. 2843) (GRIESSMAYER, *A.* **180**, 55; POWER, SHEDDEN, *C.* **1901** II, 585). Über Produkte, welche beim Kochen von Gallussäure mit Kupfersulfat und Natronlauge entstehen vgl.: BÖTTINGER, *A.* **260**, 337; *B.* **26**, 2327. Gallussäure reduziert FEHLINGsche Lösung (HEFFTER, *B.* **34**, 3010) und die Lösungen der Edelmetalle (SCHEELE, *Crells Annalen* **1787** I, 5; WACKENRODER, *Ar.* **77**, 266, 267), hierauf beruht ihre Verwendung zur Darstellung von Hydrosolen der Edelmetalle (GARBOWSKI, *B.* **38**, 1218). Gallussäure gibt bei der elektrolytischen Oxydation in 15%iger wäßr. Natriumsulfatlösung in Gegenwart von etwas H_2SO_4 (A. G. PERKIN, F. M. PERKIN, *Soc.* **93**, 1186) oder in wäßr., mit etwas Essigsäure versetzter Natriumacetatlösung (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **85**, 246; **93**, 1187) Purpurogallincarbonsäure (S. 479); in 60%iger Schwefelsäure entsteht bei elektrolytischer Oxydation Flavellagsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2843) (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **93**, 1194; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 85390; *Frdl.* **4**, 360). Bei allmählichem Hinzufügen von 10 g Kaliumpersulfat zu 10 g Gallussäure, gelöst in 100 ccm siedender Essigsäure und 5 ccm Schwefelsäure, entsteht Ellagsäure (A. G. PERKIN, NIERENSTEIN, *Soc.* **87**, 1415). Behandelt man 20 g Gallussäure, gelöst in 160 ccm konz. Schwefelsäure + 66 ccm Wasser, bei 50° mit 40 g Kaliumpersulfat, so erhält man Flavellagsäure (A. G. P., *Soc.* **89**, 251). Bei der Oxydation der

HO O·CO
HO- -OH
HO CO·O OH

[1]) Vgl. die Fußnote auf S. 477.

Gallussäure mit Persulfat in konz. Schwefelsäure erhält man ein Gemisch von Flavellagsäure und Ellagsäure (A. G. P., *Soc.* **89**, 257; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf. D. R. P. 85390; *Frdl.* **4**, 360; HERZIG, TSCHERNE, *A.* **351**, 34; HERZIG, TSCHERNE, v. BRONNECK, *M.* **29**, 282, 289). Gallussäure liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak Benzoesäure (GUIGNET, *C. r.* **113**, 200; vgl. GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1819). Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung der Gallussäure findet Oxydation zu Oxalsäure statt; dagegen bilden sich beim Chlorieren eines Gemisches von 1 Tl. Gallussäure und 5 Tln. Chloroform Dichlorgallussäure und wenig Trichlorpyrogallol (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **15**, 904). Mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht beim Destillieren Pentachloraceton (STÄDELER, *A.* **111**, 293); beim Erhitzen auf 90° erhält man $\beta.\beta.\beta$-Trichlor-$\alpha.\alpha$-dioxy-propionsäure (Bd. III, S. 623) und amorphe Produkte, die bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure eine Säure $C_5H_4O_4Cl_2$ (Bd. II, 772) und Tricarballylsäure (Bd. II, 815) geben (SCHREDER, *A.* **177**, 282). Beim Zusammenreiben von 1 Mol.-Gew. Gallussäure mit 1 Mol.-Gew. Brom erhält man Mono- und Dibromgallussäure (HLASIWETZ, *A.* **142**, 250; GRIMAUX, *C. r.* **64**, 976; *J.* **1867**, 448); löst man Brom in der 3—4-fachen Menge Chloroform und fügt Gallussäure im Überschuß hinzu, so entsteht nur Monobromgallussäure (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **9**, 241). Bei der Einw. eines Überschusses von Brom auf Gallussäure (GRIMAUX, *C. r.* **64**, 977; *J.* **1867**, 449; ETTI, *B.* **11**, 1882) in Schwefelkohlenstoff oder besser Chloroform (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **7**, 412) bildet sich Dibromgallussäure. Erhitzt man Gallussäure mit überschüssigem Brom auf 100°, so tritt Zersetzung in Tribrompyrogallol und CO_2 ein (STENHOUSE, *Soc.* **28**, 9; *A.* **177**, 189). Einw. von Jod s. S. 473.

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Kalilauge im geschlossenen Gefäß auf 180° erfolgt keine Zersetzung (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 78). Beim Schmelzen der Gallussäure mit 10 Tln. NaOH entstehen Pyrogallol, etwas Phloroglucin und Spuren eines nicht rein isolierten Hexaoxydiphenyls, während der größte Teil der Säure verbrannt wird (BARTH, SCHREDER, *B.* **12**, 1259; *M.* **3**, 649). Einw. von Thionylchlorid auf Gallussäure: H. MEYER, *M.* **22**, 432. Gallussäure liefert mit $K_2S_2O_7$ in stark alkal. Lösung das Kaliumsalz der 5.6-Dioxy-3-carboxy-phenylschwefelsäure (S. 483) (BAUMANN, *B.* **11**, 1916). Beim Erhitzen von Gallussäure mit konz. Schwefelsäure entsteht 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon (Rufigallussäure) (Bd. VIII, S. 567) (ROBIQUET, *A.* **19**, 204). Beim Versetzen einer kalten wäßr. Lösung der Gallussäure mit KNO_2 entsteht Purpurogallin (Bd. VI, S. 1076) (HOOKER, *B.* **20**, 3259). Beim Erhitzen von Gallussäure mit $POCl_3$ entsteht ein Phosphorsäurederivat der Gallussäure, wahrscheinlich $OP[O\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H]_3$, welches tanninähnliche Eigenschaften besitzt (BIGINELLI, *G.* **39** II, 284). Beim Erhitzen mit Arsensäure in wäßr. Lösung entstehen Arsensäurederivate der Gallussäure oder auch des Hexaoxybenzophenons, welche tanninähnliche Eigenschaften besitzen (BIGINELLI, *G.* **39** II, 268; *B.* **43** [1910], 1542). Analog verläuft die Reaktion mit Antimonsäure (BIGINELLI, *G.* **39** II, 287). — Gallussäure liefert mit basischem Wismutnitrat (CAUSSE, *Bl.* [3] **9**, 704) oder mit Wismutoxydhydrat (THIBAULT, *A. ch.* [7] **25**, 274) das basische Wismutsalz (Dermatol) (S. 477).

Gallussäure gibt bei Behandlung mit Methylalkohol und HCl (WILL, *B.* **21**, 2022; HAMBURG, *M.* **19**, 594) oder beim Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (KERN & SANDOZ, D. R. P. 45786; *Frdl.* **2**, 167) Gallussäuremethylester. Behandelt man Gallussäure in wäßr. Lösung mit Dimethylsulfat und 5 Mol.-Gew. NaOH, so entsteht Trimethyläther-gallussäure (GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 219); bei Verwendung von 3 Mol.-Gew. NaOH entsteht ein Gemenge von 4-Methyläther- und Trimethyläther-gallussäure, bei Verwendung von 2 Mol.-Gew. NaOH 4-Methyläther-gallussäure und deren Methylester (GRAEBE, MARTZ, *B.* **36**, 215). Beim Schütteln von 20 g Gallussäure in 100 ccm konz. Natronlauge und 90 g Wasser mit 130 g Dimethylsulfat entsteht Trimethyläthergallussäuremethylester (SEMMLER, *B.* **41**, 1774). In methylalkoholischer Lösung gibt Gallussäure mit Dimethylsulfat und überschüssiger 25%iger Kalilauge Trimethyläthergallussäure (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1655). Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol + HCl: KAILAN, *M.* **28**, 973. Gallussäure kondensiert sich mit Brenzcatechin in Gegenwart von $ZnCl_2$ zu 3.4.5.3'.4'-Pentaoxy-benzophenon (Bd. VIII. S. 541) (NOELTING, A. MEYER, *B.* **30**, 2591). Analog erhält man mit Resorcin 2.4.3'.4'.5'-Pentaoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 541), mit Pyrogallol 2.3.4.3'.4'.5'-Hexaoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 561) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 482) und mit α-Naphthol [3.4.5-Trioxy-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton (Bd. VIII, S. 529) (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 313; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 50450; *Frdl.* **2**, 483). Bei der Einw. von Formaldehyd und Salzsäure auf die wäßr. Lösung der Gallussäure entstehen vier verschiedene 2.2'-Methylen-di-gallussäuren (S. 594) (MÖHLAU, KAHL, *B.* **31**, 259; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 1096; KLEEBERG, *A.* **263**, 285; NIERENSTEIN, WEBSTER, *B.* **41**, 81). Die Kondensation der Gallussäure mit Acetaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure führt zu einer Verbindung $C_{18}H_{14}O_9$ (?) (S. 480); analog bildet sich mit Benzaldehyd eine Verbindung $C_{28}H_{18}O_8$ (S. 480) (KAHL, *B.* **31**, 150, 151). Bei der Einw. von Chloraceton in Alkohol auf eine Lösung der Gallussäure in wäßr. Kaliumcarbonatlösung erhält man Gallussäureacetonylester (S. 486) (FRITSCH, D. R. P. 73700; *Frdl.* **3**, 970). Bei mehrstündigem Kochen von Gallussäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* **163**, 210;

vgl. NACHBAUR, *J.* **1857**, 312; BÖTTINGER, *B.* **17**, 1503; SISLEY, *Bl.* [3] **11**, 565) oder bei der Einw. von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure (REYCHLER, *C.* **1908** I, 1042) wird Triacetylgallussäure erhalten. Über die Einw. von Bromacetylbromid vgl. PRIWOZNIK, *B.* **3**, 644. Bei der Reaktion von Gallussäure mit Benzoylchlorid in Pyridin (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 110) oder Natronlauge (LANDSHOFF & MAYER, D. R. P. 93942; *Frdl.* **4**, 1236) in der Kälte entsteht Tribenzoylgallussäure (S. 482). Erhitzt man Gallussäure mit 2 Tln. Benzoesäure und 20 Tln. konz. Schwefelsäure ca. 8 Stdn. auf 125° und gießt die erkaltete Mischung in Wasser, so scheiden sich 1.2.3-Trioxy-anthrachinon (Anthragallol) (Bd. VIII, S. 505) und 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon (Rufigallussäure) (Bd. VIII, S. 567) ab (SEUBERLICH, *B.* **10**, 39). Analog verläuft die Reaktion mit 2.4-Dimethyl-benzoesäure (BIRUKOW, *B.* **20**, 871; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, BI., *A.* **240**, 287) und 2.3.5-Trimethyl-benzoesäure (WENDE, *B.* **20**, 867; LIE., v. KO., W., *A.* **240**, 290). Durch mehrstündiges Erwärmen von Gallussäure mit Zimtsäure und konz. Schwefelsäure auf 45—55° erhält man Dioxyanthracumarin (Styrogallol, s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2559) (JACOBSEN, JULIUS, *B.* **20**, 2588; JA., D. R. P. 40375; *Frdl.* **1**, 569; vgl. v. KOSTANECKI, *B.* **25**, 3140, 3143). Analog verläuft die Reaktion mit 4-Oxy-zimtsäure (SLAMA, *C.* **1899** II, 967). Gallussäure gibt beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* **1**, 480) oder bei 5-stdg. Erhitzen mit Kaliumdicarbonat in Glycerin auf 180° im CO_2-Strom (FEIST, *Ar.* **245**, 618; vgl. BRUNNER, *A.* **351**, 324) 4.5.6-Trioxy-isophthalsäure („Gallocarbonsäure") (SE., BR.; vgl. VOSWINCKEL, DE WEERTH, *B.* **45** [1912], 1242; BARGELLINI, MOLINA, *R. A. L.* [5] **21** [1912] II, 148; *G.* **42** [1912] II, 399). Gallussäure liefert mit Chlorameisensäureestern ClCO·O·R in gut gekühlter 2n-Natronlauge im Wasserstoffstrom die Verbindungen $(R\cdot O\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$ (S. 482, 483) (E. FISCHER, *B.* **41**, 2882, 2884). Gallussäure gibt mit Harnstoff und Formaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Salzsäure eine Verbindung $C_{17}H_{16}O_{11}N_2$ (S. 480) (VOSWINKEL, D. R. P. 171788; *C.* **1906** II, 469). Bei 20-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Gallussäure und 3-Oxy-benzoesäure mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf 150° entstehen 1.2.3.5- und 1.2.3.7-Tetraoxy-anthrachinon (α- und β-Oxyanthragallol) (Bd. VIII, S. 548) und 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon (Rufigallussäure) (Bd. VIII, S. 567) (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, NOAH, *A.* **240**, 270; **244**, 360). Reaktion zwischen Gallussäure und 4-Oxy-zimtsäure s. o. Bei 10—15 Minuten langem Erhitzen eines Gemisches äquimolekularer Mengen Gallussäure und 3.5-Dioxy-benzoesäure mit seiner 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf 160—170° erhält man 1.2.3.5.7-Pentaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 562), 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon und 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinon (Anthrachryson) (Bd. VIII, S. 551) (NOAH, *B.* **19**, 751; LIE., v. KO., NOAH, *A.* **240**, 273). Beim Eintragen äquimolekularer Mengen Gallussäure und 4.4′-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′) (S. 566) in eine Lösung von 1 Tl. Natriumnitrit in 13 Tln. konz. Schwefelsäure wird 5.6.4′.4″-Tetraoxy-fuchson-tricarbonsäure-(2.3′.3″) (Syst. No. 1502) erhalten (CARO, *B.* **25**, 943). Beim Erhitzen von Gallussäure oder ihres Äthylesters mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure entsteht β-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 + 2\,H_2O$ (S. 478) (BÖTTINGER, *B.* **17**, 1475; vgl. SCHIFF, *A.* **245**, 35).

Überführung der Gallussäure in blaue beizenfärbende Farbstoffe durch Kondensation mit Dialkylanilin mittels $POCl_3$ mit oder ohne Zusatz von $ZnCl_2$: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 79571; *Frdl.* **4**, 506. Gallussäure liefert beim Erhitzen mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Wasser, Alkohol oder Essigsäure das Hydrochlorid des Gallocyanins $C_{15}H_{13}O_5N_2Cl$, dem als Leukoverbindung die 1.2-Dioxy-7-dimethylamino-phenoxazin-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{14}O_5N_2$ (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4386) entspricht (KOECHLIN, D. R. P. 19580; *Frdl.* **1**, 269; NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1740). Bildung von rein violetten Gallocyaninfarbstoffen durch Behandlung der Gallussäure mit salzsauren p-Nitroso-monoalkylanilinen: DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 201906; *C.* **1908** II, 1309. Über Kondensation der Gallussäure mit 2-Nitroso-naphthol-(1), 1-Nitroso-naphthol-(2) und 1-Amino-naphthol-(2) in Schwefelsäure von 66° Bé zu braunen beizenziehenden Farbstoffen vgl. ASHWORTH, SANDOZ, D. R. P. 75633, 75634; *Frdl.* **4**, 504, 505. Durch Erwärmen einer wäßr. Lösung der Gallussäure mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Natriumthiosulfat auf 50—60°, sukzessives Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure bei 70—80°, Kochen mit Natronlauge und Abkühlen unter Zutritt von Luft entsteht ein Thiazinfarbstoff, der als Schwefelanalogon des Gallocyanins aufzufassen ist (NIETZKI, D. R. P. 76923; *Frdl.* **4**, 455). Derselbe Thiazinfarbstoff entsteht auch bei gemeinsamer Oxydation von Gallussäure und p-Amino-dimethylanilin-thiosulfonsäure in alkal. Lösung (NIETZKI, D. R. P. 73556; *Frdl.* **3**, 360; vgl. DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 189479; *C.* **1908** I, 425). Sulfonierte Farbstoffe der Gallocyaningruppe entstehen bei der Kondensation der Gallussäure mit Dialkylaminoazobenzolsulfonsäuren (DU., HU. & Co., D. R. P. 80434; *Frdl.* **4**, 490).

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Phthalsäureanhydrid auf 220—235° entsteht Gallein $C_{20}H_{12}O_7$ (Syst. No. 2843) (GÜRKE, D. R. P. 30648; *Frdl.* **1**, 319). Kondensation von Gallussäure mit gechlorten Phthalsäuren oder deren Anhydriden zu gechlorten Galleinen: GÜRKE, D. R. P. 32830; *Frdl.* **1**, 320.

Gallussäure verzögert die Hydrolyse verschiedener Glykoside durch Emulsin (FICHTENHOLZ, *Journ. de Pharmacie et Chim.* [6] **28**, 259; **30**, 202; *C.* **1908** II, 1385; **1909** II, 1561).

Physiologisches Verhalten.

Gallussäure schmeckt zusammenziehend säuerlich (PELOUZE, *A.* **10**, 156). Sie wird in den größten Dosen gut vertragen, ohne trotz ihrer Zersetzlichkeit in alkal. Lösung eine Blutveränderung hervorzurufen; wirkt auf die Magen- und Darmschleimhaut lokal schwach ätzend und geht rasch und größtenteils unverändert in den Harn über, verschwindet aber nach kurzer Zeit völlig aus demselben (JÜDELL, mediz. Dissertation [Göttingen 1869], S. 15; vgl. HARNACK, *H.* **24**, 115). Wirkt diuretisch (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 381) Weiteres über das physiologische Verhalten der Gallussäure s. NIERENSTEIN in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 15.

Verwendung.

Gallussäure dient zur fabrikatorischen Darstellung von Pyrogallol (vgl. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 298). Sie wird als photographischer Entwickler gebraucht (vgl. EDER, Handbuch der Photographie, 2. Aufl. Teil II [Halle 1898], S. 140). Sie findet Anwendung bei der Herstellung von Eisengallustinten (vgl. HINRICHSEN, Die Untersuchung von Eisengallustinten in MARGOSCHES, Die chemische Analyse, Bd. VI [Stuttgart 1909], S. 26). Gallussäure und ihre Derivate dienen zur Herstellung der Farbstoffe: Gallein (*Schultz, Tab.* No. 599), Gallocyanin (*Schultz, Tab.* No. 626), Prune (*Schultz, Tab.* No. 636), Gallaminblau (*Schultz, Tab.* No. 637), Cölestinblau (*Schultz, Tab.* No. 641), Galloflavin (*Schultz, Tab.* No. 772), Anthracenbraun (*Schultz, Tab.* No. 782; vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 625, 628, 664), von Oxazinfarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 625. Verwendung von Gallussäure zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser: Höchster Farbw., D. R. P. 162625; *C.* **1905** II, 1058. In der Medizin finden die Wismutsalze der Gallussäure, Dermatol (S. 477) und Airol (S. 477), als Antiseptica Verwendung.

Analytisches.

Nachweis. Über die Reaktion der Gallussäure mit Eisensalzen vgl. S. 473. Die wäßr. oder alkoh. Lösung der Gallussäure wird in Gegenwart von Salzen durch Jod vorübergehend purpurrot gefärbt (NASSE, *B.* **17**, 1166). Mit salpetriger Säure entsteht eine gelbliche, in Braun übergehende Färbung (DAVY, *Chem. N.* **46**, 1). Eine $5^0/_0$ige alkoh. Gallussäurelösung gibt mit Opiansäure (Syst. No. 1432) eine auf dem Wasserbade schnell verblassende blaue Färbung (LABAT, *Bl.* [4] **5**, 744). Eine alkoh. Lösung der Gallussäure gibt in Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,84) mit Hydrastin (Syst. No. 4475) eine grüne Färbung, die in Blau übergeht (LABAT, *Bl.* [4] **5**, 742). Dieselbe Reaktion zeigen auch andere Alkaloide, die die Methylendioxygruppe enthalten (LABAT, *Bl.* [4] **5**, 742, 745). Eine mit Natriumcarbonat versetzte Lösung der Gallussäure nimmt beim Schütteln eine sattgrüne beständige Färbung an (GRÜTTNER, *Ar.* **236**, 294). Farbreaktion mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1421. Eine wäßr. Gallussäurelösung wird durch Cyankaliumlösung rubinrot gefärbt (Unterschied von Tannin und Pyrogallol), die Färbung verschwindet beim Stehen, entsteht aber wieder beim Schütteln (empfindlichste Reaktion auf Gallussäure) (YOUNG, *Chem. N.* **48**, 31; *Fr.* **23**, 227; GRIGGI, *C.* **1899** I, 454). Gallussäure gibt in wäßr. Lösung bei allmählichem Zusatz zu einer überschüssigen ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung eine carmoisinrote, dann braune Farbe (CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 301). Beim Schütteln mit Kaliumplumbitlösung unter Zutritt von Luft tritt eine rote Färbung auf (Unterschied von Tannin) (SPICA, *G.* **31** II, 206). Gallussäure wird in verd. Lösung von Leimlösung nicht gefällt (Unterschied und Trennung der Gallussäure von Gerbstoffen), dagegen tritt Leimfällung bei Anwendung einer $10^0/_0$igen Gelatinelösung ein; in Gegenwart von NaCl oder Gummi arabicum wird Gallussäure schon von verd. Leimlösung gefällt (vgl. FREUDENBERG, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe [Berlin 1920], S. 13, 14).

Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse [Hamburg-Leipzig 1897], S. 86.

Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 20.

Quantitative Bestimmung der Gallussäure auf jodometrischem Wege: BÖTTINGER, *Ch. Z.* **20**, 984; JEAN, *C.* **1900** I, 1107; BOURET, *Bl.* [3] **35**, 762; GARDNER, HODGSON, *Soc.* **95**, 1825.

Salze der Gallussäure (Gallate).

$NH_4C_7H_5O_5 + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut-alkoholische Lösung von Gallussäure (BÜCHNER, *A.* **53**, 194; vgl. ROBIQUET, *A.* **19**, 203; *A.* **30**, 236; LIEBIG, *A.* **26**, 126). Nadeln (aus Wasser). — $NaC_7H_5O_5 + 3H_2O$. Körnige Krystalle (aus Alkohol), nadelförmige Blättchen (aus wenig Wasser oder aus Wasser + Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 100°; leicht löslich in Wasser (BÜ., *A.* **53**, 192). — $2KC_7H_5O_5 + C_7H_6O_5 + H_2O$. *B.* Durch Fällen einer alkoh. Lösung von Gallussäure mit alkoh. Kali (BÜ., *A.* **53**, 187). Durch Eintragen von Tannin in siedende Kalilauge und Übersättigen mit Essigsäure (BÜ.). Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $MgC_7H_4O_5 + 2H_2O$. Weißes Pulver (BÜ., *A.* **53**, 210). — $MgC_7H_4O_5 + 3H_2O$. Weißes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser (BÜ., *A.* **53**, 206). — $Mg_3(C_7H_3O_5)_2 + 6H_2O$. Niederschlag (BÜ., *A.* **53**, 208). — $Ca(C_7H_5O_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Das Krystallwasser entweicht nicht bei 100° (BÜ., *A.* **53**, 201). — $Sr(C_7H_5O_5)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Alkohol, in Wasser etwas löslicher als das analoge Bariumsalz (BÜ., *A.* **53**, 200). — $Ba(C_7H_5O_5)_2 + 3H_2O$. *B.* Durch Neutralisieren einer siedenden wäßr. Gallussäurelösung mit $BaCO_3$ (BÜ., *A.* **53**, 197). Blättchen, die sich, einmal ausgeschieden, nur schwer wieder in Wasser lösen. Unlöslich in Alkohol. — $Ba_2C_7H_2O_5 + 5H_2O$. *B.* Durch Fällen des vorangehenden Salzes $Ba(C_7H_5O_5)_2$ mit Barytwasser (HLASIWETZ, *A.* **142**, 239). Weißer Niederschlag. — $Zn_2C_7H_2O_5 + H_2O$ (BÜ., *A.* **53**, 217; vgl. HLASIWETZ, *A.* **142**, 241). Voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (BÜ.). — Aluminiumsalz. Vgl. darüber: BÜ., *A.* **53**, 353; LIDOW, ЖК. **14**, 196. — $Sn_2C_7H_2O_5 + H_2O$ (BÜ., *A.* **53**, 219; vgl. HLA., *A.* **142**, 241). Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (BÜ.). — $PbC_7H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Durch Fällen von überschüssiger Gallussäure mit Bleizucker (LIEBIG, *A.* **26**, 128; BÜ., *A.* **53**, 350). Weißes (LIE.) oder graues (BÜ.) krystallinisches Pulver. Verliert bei 100° das Krystallwasser (BÜ.). — $Pb_2C_7H_2O_5$. *B.* Durch Fällen von Gallussäure mit überschüssigem Bleizucker in der Wärme (LIE., *A.* **26**, 127; BÜ., *A.* **53**, 349; STRECKER, *A.* **90**, 365). Gelber, krystallinischer Niederschlag (LIE.; BÜ.). — $HO\cdot SbC_7H_4O_5$ (CAUSSE, *A. ch.* [7] **14**, 560). — $(HO\cdot Sb)KC_7H_3O_5$ (bei 100°). Mikroskopische Krystalle. Löslich in Wasser (CAUSSE, *A. ch.* [7] **14**, 562). — $ClSbC_7H_4O_5$. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich; wird durch Wasser zersetzt (CAUSSE, *A. ch.* [7] **14**, 561). — $BrSbC_7H_4O_5$. Hygroskopische Krystalle. Wird durch Wasser leicht zersetzt (CAUSSE, *A. ch.* [7] **14**, 562). — Basisches Wismutsalz, Dermatol (Bismutum subgallicum) $BiC_7H_7O_7$. Zur Konstitution vgl. THIBAULT, *Bl.* [3] **29**, 534. *B.* Eine salpetersaure Lösung von 200 g basischem Wismutnitrat wird mit 500 ccm einer gesättigten Kaliumnitratlösung versetzt und mit basischem Wismutnitrat neutralisiert. Man gießt erst 100 ccm Essigsäure hinzu, dann eine kochend heiß gesättigte wäßr. Lösung von 125 g Gallussäure und so viel Essigsäure, daß die Mischung klar bleibt, und fällt sie durch das 15—20-fache Vol. Wasser (CAUSSE, *Bl.* [3] **9**, 704). Aus Gallussäure und Wismutoxydhydrat in Gegenwart von etwas Wasser in der Kälte (THIBAULT, *A. ch.* [7] **25**, 274). Citronengelbe Krystalle. Verliert bei 100° $2H_2O$; unlöslich in Wasser (CAUSSE), Alkohol und Äther (ALTAN, KOLLO, *C.* **1898** I, 856). Einw. von konz. Schwefelsäure: THI., *A. ch.* [7] **25**, 276; AL., KO.; Einw. von Alkalien: THI., *A. ch.* [7] **25**, 277. Verwendung als Jodoform-Ersatzmittel: HEINZ, LIEBRECHT, *Berl. klin. Wochenschr.* **28**, 584; HEINZ, *Berl. klin. Wochenschr.* **28**, 744. Zur Prüfung des Dermatols vgl. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910], S. 78. — Gallussäurewismutoxyjodid, Airol $IBiC_7H_6O_6$. Zur Zusammensetzung vgl. THIBAULT, *C.* **1902** II, 954. *B.* Bei der Einw. verd. Jodwasserstoffsäure auf Dermatol (s. o.) oder von Wismutoxyjodid auf Gallussäure in der Wärme (HOFFMANN, TRAUB & Co., D. R. P. 80399, 82593; *Frdl.* **4**, 1122, 1123). Grünlichgraues amorphes Pulver. Geschmacklos, geruchlos (TORELLI, *C.* **1898** I, 857); lichtbeständig, zersetzt sich unter dem Einfluß feuchter Luft; in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich (HO., TR. & Co., D. R. P. 80399). Wird von siedendem Wasser zersetzt (TO.). Scheidet mit konz. Schwefelsäure Jod ab (TO.; vgl. HAEGLER, *C.* **1896** I, 764). Verwendung als Antisepticum: HO., TR. & Co., D. R. P. 80399. — Ammoniumwismutsalz. Krystalle. In Wasser wenig löslich (THIBAULT, *Bl.* [3] **29**, 532). — Natriumwismutsalz. Vgl. darüber THIBAULT, *A. ch.* [7] **25**, 277. — Kaliumwismutsalz. Vgl. darüber THIBAULT, *A. ch.* [7] **25**, 277. — Magnesiumwismutsalz. Gelbe Krystalle (CAUSSE, *Bl.* [3] **9**, 706). — Mangansalz. Körnigkrystallinischer Niederschlag (BÜ., *A.* **53**, 211). — $HO\cdot FeC_7H_4O_5$ (?)[1]. *B.* Aus Gallussäure beim Schütteln mit frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ (SILBERMANN, OZOROVITZ, *C.* **1908** II, 1024). Aus dem Salz $(NH_4\cdot O\cdot Fe)NH_4C_7H_3O_5$ (?) mit siedender Essigsäure (SI., OZ.). Aus dem Salz $ClFeC_7H_4O_5$ (?) (S. 478) mit Alkohol oder heißer Essigsäure (SI., OZ.). Blaue Flocken, unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3 mit blauvioletter Farbe. — $(NH_4\cdot O\cdot Fe)NH_4C_7H_3O_5$ (?)[1]. *B.* Durch

[1]) Die hier aufgeführten Eisensalze der Gallussäure haben nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] durch ZETZSCHE (*A.* **435**, 241, 243, 247) eine andere Formulierung erfahren.

Einw. von $FeCl_3$ und Ammoniak auf Gallussäure und Fällen mit Alkohol (Si., Oz., *C.* **1908** II, 1024). Aus gallussaurem Ammonium mit $Fe(OH)_3$ und Ammoniak (Si., Oz.). Aus den Salzen $ClFeC_7H_4O_5$ (?) (s. u.) oder $HO \cdot FeC_7H_4O_5$(?) (S. 477) mit NH_3 (Si., Oz.). Schwarze, glänzende, spröde Masse; enthält 4 Mol. H_2O. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser mit intensiv blauvioletter Farbe. Bei 105° entweichen die 4 Mol. H_2O; die getrocknete Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser und wird erst wieder beim Erhitzen mit Wasser löslich. — $ClFeC_7H_4O_5$ (?)[1]. *B.* Aus Gallussäure und $FeCl_3$ in wäßr. Lösung (Si., Oz., *C.* **1908** II, 1024). Blauer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $CoC_7H_4O_5 + 3H_2O$. Carmoisinrotes Pulver (Bü., *A.* **53**, 215). — Verbindung mit Dimethylamin. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (Bayer & Co., D. R. P. 141101; *C.* **1903** I, 1058). — Verbindung mit Harnstoff $C_7H_6O_5 + CH_4ON_2$. Bernsteingelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (Hlasiwetz, *J. pr.* [1] **69**, 108; *J.* **1856**, 699; Loschmidt, *J.* **1865**, 658; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 503).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Gallussäure.

β-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Gallussäure oder Gallussäureäthylester mit Brenztraubensäure oder Glyoxylsäure und konz. Schwefelsäure im Wasserbade; man gießt das Produkt in kaltes Wasser und schüttelt mit Essigester aus (Böttinger, *B.* **17**, 1475; vgl. dazu auch Schiff, *A.* **245**, 35). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$; schmilzt unterhalb 100° unter Verlust des Krystallwassers; in der wäßr. Lösung entsteht durch wenig $FeCl_3$ eine blaue Färbung, dann ein blauschwarzer Niederschlag; überschüssiges Eisenchlorid bewirkt eine grüne Färbung (B.). — Verhält sich vielfach wie Tannin, geht aber beim Kochen mit verd. Salzsäure nicht in Gallussäure über (B.).

Pentaacetat $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5O_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$. *B.* Aus β-Digallussäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei 100° (Böttinger, *B.* **17**, 1478). — Krystalle. Löslich in Natronlauge.

Als α-Digallussäure wurde früher ein Produkt aufgefaßt, welches bei der Einw. von Arsensäure auf Gallussäure erhalten wird und welches als aus Arsensäurederivaten der Gallussäure bestehend erkannt worden ist (vgl. dazu Schiff, *A.* **170**, 59; *B.* **11**, 2033 Anm.; **12**, 33; **13**, 454; Freda, *G.* **8**, 14, 363; *B.* **12**, 1576; Walden, *B.* **31**, 3167; Biginelli, *G.* **39** II, 268, 283).

m-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$ s. S. 486.

Galloflavin $C_{12}H_6O_8$[2]. *B.* Eine Lösung von 50 g Gallussäure in 1 l Wasser und 875 ccm 95%igem Alkohol wird auf −5° bis +5° gehalten, 135 ccm einer 28%igen Kalilauge zugegeben und 5 Stunden Luft eingeleitet; man zerlegt das ausgefällte Kaliumsalz bei Luftabschluß durch HCl (Bohn, Graebe, *B.* **20**, 2328; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 37934; *Frdl.* **1**, 567; Herzig, Tscherne, *M.* **25**, 604). — Grünlichgelbe Blättchen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (B., G.). Unlöslich in Äther (H., Tsch.), sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Anilin (B., G.). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe; fügt man zu dieser Lösung etwas Salpetersäure, so wird die Lösung zuerst schmutziggrün, dann rot (B., G.). Alkalien und Alkalicarbonate lösen mit gelber Farbe (B., G.). — Reduziert Silbernitrat in alkal. Lösung (B., G.). Beim Behandeln mit Diazomethan in äther. Suspension bildet sich Galloflavintetramethyläther (s. u.) (H., Tsch.). Beim Erwärmen mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man Tetraacetylgalloflavin (s. u.) (B., G.). Färbt mit Tonerde oder Chromoxyd gebeizte Zeuge gelb (B., G.; B. A. S. F.). — Kaliumsalz. Orangefarbene Krystalle (Perkin, *Soc.* **75**, 442). Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser scheidet Galloflavin ab (B., G.).

Galloflavintetramethyläther $C_{16}H_{14}O_8$[2]. *B.* Aus Galloflavin und Diazomethan in äther. Suspension (Herzig, Tscherne, *M.* **25**, 607). — Nadeln (aus Eisessig oder Essigester). F: 235—237°. Unlöslich in Äther; leicht löslich in kalten Alkalien.

Tetraacetylgalloflavin $C_{20}H_{14}O_{12}$[2]. *B.* Beim Erwärmen von Galloflavin mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Bohn, Graebe, *B.* **20**, 2330). — Nadeln (aus Benzol). F: 230° (B., G.), 232—234° (Herzig, Tscherne, *M.* **25**, 605). Sehr löslich in Eisessig und $CHCl_3$, reichlich in heißem Benzol, weniger in Alkohol und Äther (B., G.). Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe unter Bildung von Galloflavin (B., G.).

---

[1]) Die hier aufgeführten Eisensalze der Gallussäure haben nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] durch Zetzsche (*A.* **435**, 241, 243, 247) eine andere Formulierung erfahren.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von Herzig, *M.* **31**, 799 und *A.* **421**, 247.

Tetrakis-chloracetyl-galloflavin $C_{20}H_{10}O_{12}Cl_4$[1]). *B.* Aus Galloflavin und einem Überschuß von Chloracetylchlorid bei 100—110° (BOHN, GRAEBE, *B.* **20**, 2330). — Nadeln. F: 210—212°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Eisessig und Essigester.

Purpurogallincarbonsäure $C_{12}H_8O_7 = C_{11}H_3O(OH)_4 \cdot CO_2H$[2]). *B.* Durch Oxydation von Gallussäure mit Kaliumferricyanid in wäßriger, Natriumacetat enthaltender Lösung (A. G. PERKIN, STEVEN, *Soc.* **83**, 199). Bei elektrolytischer Oxydation von Gallussäure in 15%iger wäßr. Natriumsulfatlösung in Gegenwart von etwas H_2SO_4 (A. G. PERKIN, F. M. PERKIN, *Soc.* **93**, 1186). Das Natriumsalz entsteht bei der Elektrolyse von Gallussäure in 15%iger wäßr. Natriumacetatlösung in Gegenwart von Essigsäure (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **85**, 246; **93**, 1187). — Orangerote Nadeln oder orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unter 330°, färbt sich aber allmählich dunkler; sehr wenig löslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe, welche an der Luft blau und endlich bräunlichgelb wird; gleicht in den sonstigen Eigenschaften dem Purpurogallin (Bd. VI, S. 1076) (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **83**, 200). — Konz. Kalilauge erzeugt Purpurogalloncarbonsäure (s. u.) (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **93**, 1190). — Färbt gebeizte Stoffe röter als Purpurogallin (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **83**, 200). — Salze: A. G. P., F. M. P., *Soc.* **93**, 1188. $NaC_{12}H_7O_7 + 4H_2O$. Orangebraune Blättchen oder Platten. Wird bei 160° wasserfrei; die wasserfreie Verbindung nimmt an der Luft 1 Mol. Wasser auf; in Wasser sehr wenig löslich; krystallisiert aus konz. wäßr. Lösung in wasserfreien Nadeln. — $KC_{12}H_7O_7 + 3H_2O$. Prismen. Wird bei 160° wasserfrei. — $Ba(C_{12}H_7O_7)_2$ (bei 160°). Orangerote Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

Purpurogallintetramethyläthercarbonsäure $C_{16}H_{16}O_7 = C_{11}H_3O(O \cdot CH_3)_4 \cdot CO_2H$[2]). *B.* Aus Purpurogallintetramethyläthercarbonsäuremethylester (s. u.) bei kurzem Digerieren mit verd. alkoh. Kalilauge (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **93**, 1190). — Schwachgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Purpurogallintetramethyläthercarbonsäuremethylester $C_{17}H_{18}O_7 = C_{11}H_3O(O \cdot CH_3)_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$[2]). *B.* Aus Purpurogallincarbonsäure (s. o.), Dimethylsulfat und konz. Kalilauge (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **93**, 1189). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°. Schwer löslich in Alkohol.

Purpurogalloncarbonsäure $C_{12}H_8O_7$[2]). *B.* Man kocht Purpurogallincarbonsäure (s. o.) mit wäßr. Kalilauge, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Grünfärbung mehr auftritt (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **93**, 1190). — Gelbe wasserfreie Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°; schwer löslich in heißem Alkohol. Krystallisiert auch in gelben Nadeln, die 2 Mol. H_2O enthalten, in Alkohol leicht löslich sind und beim Kochen der konz. alkoh. Lösung in die wasserfreie Modifikation übergehen. Die alkal. Lösung wird an der Luft rot. — Beim Acetylieren entsteht „Anhydroacetylpurpurogalloncarbonsäure" (s. u.). Färbt gebeizte Wolle wie Purpurogallon (Bd. VI, S. 1077).

Tetramethylderivat der Purpurogalloncarbonsäure $C_{16}H_{16}O_7$[2]). *B.* Aus dem Pentamethylderivat der Purpurogalloncarbonsäure beim Digerieren mit alkoh. Kalilauge und Neutralisieren der mit Wasser verd. Lösung (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **93**, 1193). — Farblose Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 166—167°. — Gibt mit Jodwasserstoffsäure Purpurogalloncarbonsäure.

Pentamethylderivat der Purpurogalloncarbonsäure $C_{17}H_{18}O_7$[2]). *B.* Aus Purpurogalloncarbonsäure, Dimethylsulfat und konz. Kalilauge (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **93**, 1193). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 110—111°.

Anhydroacetylpurpurogalloncarbonsäure $C_{16}H_{10}O_8$[2]). *B.* Man setzt einige Tropfen Pyridin zur siedenden Mischung von 1 g Purpurogalloncarbonsäure und 10 ccm Essigsäureanhydrid und digeriert noch einige Minuten (A. G. P., F. M. P., *Soc.* **93**, 1191). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Nitrobenzol). F: 236—238° (unter Aufschäumen). — Bei der Hydrolyse entsteht Purpurogalloncarbonsäure.

Salitannol $C_{14}H_{10}O_7$. *B.* Bei der Kondensation molekularer Mengen Salicylsäure und Gallussäure in Gegenwart von $POCl_3$ (DOEBNER, D. R. P. 94281; *Frdl.* **4**, 1235; *C.* **1898 I**, 229). — Weißes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, kaum löslich in Alkohol. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Wird durch Alkalicarbonate in der Kälte nicht, durch Ätzalkali sehr leicht gelöst, aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt. — Verwendung als Antisepticum: D.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von HERZIG, *M.* **31**, 799 und *A.* **421**, 247.

[2]) Die Konstitution wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von WILLSTÄTTER, HEISS, *A.* **433**, 17, aufgeklärt.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_9$(?). *B.* Bei der Einw. von 12,9 g Acetaldehyd auf 100 g Gallussäure in konz. Schwefelsäure (KAHL, *B.* **31**, 150). — Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die durch Nitrosylschwefelsäure in Violett übergeht. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Verbindung $C_{28}H_{16}O_8$. *B.* Beim Versetzen von 20 g Gallussäure in 200 g konz. Schwefelsäure mit 6,2 g Benzaldehyd (KAHL, *B.* **31**, 151). — Krystallwarzen (aus 50%iger Essigsäure). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig. Konz. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, die durch Nitrosylschwefelsäure schmutzig rotviolett wird. In Alkalicarbonaten schwer löslich, leichter in Ätzalkalien und Ammoniak mit vorübergehend rotbrauner Farbe.

Verbindung $C_{17}H_{16}O_{11}N_2$. *B.* Aus Formaldehyd, Harnstoff und Gallussäure in alkoh. Lösung in Gegenwart von Salzsäure (VOSWINKEL, D. R. P. 171788; *C.* **1906** II, 469). — Nädelchen. Zersetzt sich gegen 210°. In Alkohol schwer löslich, in Wasser fast unlöslich; leicht löslich in Natriumacetat und Soda. Schmeckt intensiv bitter. — Wird beim Übergießen mit Wasserstoffsuperoxyd scharlachrot.

Funktionelle Derivate der Gallussäure.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppen entstanden sind.

3.4-Dioxy-5-methoxy-benzoesäure, 3-Methyläther-gallussäure $C_8H_8O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-4-oxy-3-methoxy-benzoesäure durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung (VOGL, *M.* **20**, 395). — Nadeln. F: 199—200° (unkorr.). Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Essigester. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine bläulichschwarze Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat zuerst violett, dann bläulichrot wird. — Liefert mit Jodwasserstoffsäure bei 127° Gallussäure und CH_3I.

3.5-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure, 4-Methyläther-gallussäure $C_8H_8O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von 10 g Gallussäure mit 7,5 ccm Dimethylsulfat und 4,5 g NaOH in 40—45 ccm Wasser, neben dem zugehörigen Methylester $(CH_3 \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 484) (GRAEBE, MARTZ, *B.* **36**, 216; GR., *B.* **36**, 660). Durch Verseifung von 4-Methyläther-gallussäure-methylester mit siedender 4%iger Kalilauge (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 702). — Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei 230° braun und schmilzt bei 240—242° (H., P., *M.* **23**, 703); F: 240° (GR., M.). Kann hoch über den Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne Kohlendioxyd abzuspalten, und ist im Vakuum unzersetzt flüchtig (H., P., *M.* **25**, 502). In heißem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem, unlöslich in Chloroform (GR., M.). Wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt (GR., M.).

3-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäure, 3.4-Dimethyläther-gallussäure $C_9H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Methylesters, der als Nebenprodukt bei der Darstellung von 4-Methyläther-gallussäure-methylester aus Gallussäuremethylester und Diazomethan entsteht (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 704). Aus 5-Nitro-veratrumsäure durch Austausch von NO_2 gegen OH (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 191). — Nadeln (aus Eisessig oder Wasser). F: 189—192° (unkorr.) (H., P., *M.* **23**, 704). Im Vakuum unzersetzt flüchtig; kann sehr hoch über den Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne Kohlendioxyd abzuspalten (H., P., *M.* **25**, 502).

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäure, 3.5-Dimethyläther-gallussäure, Syringasäure $C_9H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bildet sich aus einem (nicht näher untersuchten) Bestandteil der Rinde von Rhamnus Purshiana (Cascararinde) beim Behandeln mit Säuren (JOWETT, *C.* **1905** I, 388). Bei der Hydrolyse eines Extraktes der Rinde von Robinia Pseudacacia L. mit HCl (POWER, *Pharmaceut. Journ.* [4] **13**, 277, 279; *C.* **1901** II, 725). Durch Erhitzen von Trimethyläthergallussäure (S. 481) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf Wasserbadtemperatur (GRAEBE, MARTZ, *B.* **36**, 216) oder besser mit 48%iger Bromwasserstoffsäure im offenen Gefäß auf 100° (GR., MA., *A.* **340**, 220). Beim Behandeln von Glykosyringasäure (Syst. No. 4776) mit Emulsin oder mit verd. Schwefelsäure (KÖRNER, *G.* **18**, 215). Acetylsyringasäure (S. 482) entsteht durch Oxydation der 3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-zimtsäure (S. 509) mit $KMnO_4$; man verseift mit kochendem Barytwasser (GADAMER, *B.* **30**, 2332; *Ar.* **235**, 571). — Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 198—199° (korr.) (POW.), 202° (K.), 204° (korr.) (GR., MA., *A.* **340**, 220), 206° (korr.) (JOW.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, mäßig in Äther (K.) und Chloroform (POW.). Wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt (K.). — Beim Erhitzen der Säure oder ihres Bariumsalzes auf 225° bis 230° entsteht 2-Oxy-1.3-dimethoxy-benzol (K.). Liefert bei der Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ 2.6-Dimethoxy-chinon (Bd. VIII, S. 385) (GR., MA., *A.* **340**, 221). Beim Behandeln

mit Natriummethylat und Methyljodid bildet sich Trimethyläthergallussäuremethylester (K.). Beim Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler entsteht Acetylsyringasäure (S. 482) (GA., *Ar* **235**, 572). — $Ba(C_9H_9O_5)_2 + 3H_2O$. Quadratische Tafeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 (K.).

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure, Trimethyläthergallussäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3 C_6H_2 \cdot CO_2H$. *V.* und *B.* Trimethyläthergallussäure erhält man aus dem wasserlöslichen Anteil des alkoh. Extraktes der Rinde von Prunus virginiana beim Ausziehen mit Äther (POWER, MOORE, *Soc.* **95**, 253). Durch Behandeln von 1 Mol.-Gew. Gallussäure mit 5 Mol.-Gew. NaOH, gelöst in Wasser, und 5 Mol.-Gew. Dimethylsulfat und Verseifung des entstandenen Esters durch Kochen unter Zusatz von NaOH (GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 219). Bei der Einw. von Dimethylsulfat und überschüssiger 25%iger Kalilauge auf eine Lösung von Gallussäure in Methylalkohol (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1655). Beim Kochen des Trimethyläthergallussäureamids (S. 488) mit wäßr. Natronlauge (MARX, *A.* **263**, 251). Bei der Oxydation von 3.4.5-Trimethoxy-phenylessigsäure (S. 492) oder von 3.4.5-Trimethoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1112) mit verd. Kaliumpermanganatlösung (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2019). Durch Verseifen des Trimethyläthergallussäuremethylesters (KÖRNER, *G.* **18**, 216) mit alkoh. Kali (WILL, *B.* **21**, 2022; HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 511). Neben kleinen Mengen einer bei 177° schmelzenden Verbindung bei der Oxydation von Mezcalin $C_{11}H_{17}O_3N$ (Syst. No. 4790) mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung (HEFFTER, *B.* **34**, 3008). Durch Kochen von 2 g 3.4.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 1120) mit 9 g $KMnO_4$ in Wasser (WILL, *B.* **21**, 2025). Bei der Oxydation von Isoelemicin (Bd. VI, S. 1130) mit $KMnO_4$ in Aceton (SEMMLER, *B.* **41**, 1771, 1919, 2187). Beim Behandeln von 3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure (S. 509) mit alkal. Permanganatlösung bei 60—65° (GADAMER, *Ar.* **235**, 110; *B.* **30**, 2331). Neben 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd bei der Einw. von Soda und Cyankalium auf eine alkoh. Lösung von 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzil (Bd. VIII, S. 565) (HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3637). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Myricetin-pentamethyläther (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2569) bei 170°, neben anderen Produkten (PERKIN, *Soc.* **81**, 205). Durch Oxydation der Fraktion vom Siedepunkt 277—283° des Petersilienöls (Syst. No. 4728) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung, neben anderen Produkten (BIGNAMI, TESTONI, *G.* **30** I, 247).

$CH_3 \cdot O$ — C_6H_3(OH) —O— C ═ C($C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$)… $CO—C \cdot O \cdot CH_3$ [Formel: O·CH₃, O·CH₃, OH]

Nadeln (aus Wasser). Monoklin (FOCK, *Z. Kr.* **17**, 587; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 506). F: 167° (WILL; GA.), 168° (K.; BI., TE.; HEF.), 167—169° (POW., MO.; HER., POLL.), 168—170° (MARX), 169° (SE., *B.* **41**, 1771). Kp_{10}: 225—227° (SE.). Bei vorsichtigem Erwärmen ohne Zersetzung destillierbar (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr wenig in Wasser (HEF.). — Gibt bei längerem Erhitzen auf ca. 215° Trimethyläthergallussäuremethylester neben anderen Produkten (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 151). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entsteht ebenfalls Trimethyläthergallussäuremethylester, daneben wenig Pyrogalloltrimethyläther (ARNSTEIN, *M.* **15**, 296, 297; vgl. K.). Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf Wasserbadtemperatur (GR., MARTZ, *B.* **36**, 216) oder besser mit 48%iger Bromwasserstoffsäure im offenen Gefäß auf 100° (GR., MARTZ, *A.* **340**, 220) wird Syringasäure (S. 480) gebildet. Wird von Jodwasserstoffsäure in Gallussäure übergeführt (HEF.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol wird 3-Methoxy-benzoesäure gebildet (SE., *B.* **41**, 1772). Beim Eingießen einer essigsauren Lösung in überschüssiges Bromwasser entsteht Trimethylätherdibromgallussäure (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2023). Gibt mit Salpetersäure in Eisessiglösung 5-Nitro-pyrogallol-trimethyläther (Bd. VI, S. 1086) (SCHIFFER, *B.* **25**, 725, 727). Beim Erhitzen mit PCl_5 (PER., WEI.) in Schwefelkohlenstoff (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4024) oder in Benzol (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 223) wird Trimethyläthergallussäurechlorid (S. 487) gebildet. Beim Erhitzen mit der gleichen Menge Bleirhodanid entsteht Trimethyläthergallussäurenitril (S. 488) (HEF., CAP.).

Kaliumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (K.). — $Cu(C_{10}H_{11}O_5)_2$. Blaugrüne Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (HEF.). — $AgC_{10}H_{11}O_5$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (HEF.). Zersetzt sich bei 233° (SE., *B.* **41**, 1772). — $Ca(C_{10}H_{11}O_5)_2$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (HEF.). — $Ca(C_{10}H_{11}O_5)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (A.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2 + 6H_2O$. Triklin pinakoidal (BOERIS, *Z. Kr.* **20**, 613; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 506).

3.4.5-Triäthoxy-benzoesäure, Triäthyläthergallussäure $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_3 C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der entsprechende Äthylester (S. 485) entsteht durch Kochen von 10 g entwässertem Gallussäureäthylester mit 8,5 g KOH und 23,6 g Äthyljodid in alkoh. Lösung; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kali (WILL, ALBRECHT, *B.* **17**, 2099). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Myricetin-hexaäthyläther (Syst. No. 2569) bei 170° (PERKIN, *Soc.* **81**, 206). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 112° (WI., A.), 111—112° (P.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol (WI., A.). — Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom

in siedendem Chloroform erhält man Triäthylätherdibromgallussäure (S. 490) (SCHIFFER, *B.* **25**, 722). Bei der Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,48) in Eisessig unter Kühlung entsteht 5-Nitro-pyrogallol-triäthyläther (Bd. VI, S. 1086) (SCHI.). Durch Erhitzen mit Ätzalkalien oder Erdalkalien in wäßr. oder alkoh. Lösung unter Druck bildet sich 2-Oxy-1.3-diäthoxy-benzol (Bd. VI, S. 1082) (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 162658; *C.* **1905 II**, 1061). — $AgC_{13}H_{17}O_5$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 200° unter Zersetzung in CO_2 und Pyrogalloltriäthyläther; wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (WI., A.). — $Ba(C_{13}H_{17}O_5)_2$. Krystalle. In Wasser leicht löslich (WI., A.).

Glykosido-syringasäure, Glykosyringasäure $C_{15}H_{20}O_{10} = (C_6H_{11}O_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$ s. bei Syringin, Syst. No. 4776.

3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-benzoesäure, Acetylsyringasäure $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Syringasäure mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid unter Rückfluß (GADAMER, *Ar.* **235**, 572). Bei der Oxydation von 3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-zimtsäure (S. 509) mit $KMnO_4$ (G., *B.* **30**, 2332; *Ar.* **235**, 571). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 181—183°.

Diacetylgallussäure $C_{11}H_{10}O_7 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Triacetylgallussäure (s. u.) und 3 Mol.-Gew. Ammoniak in Alkohol in der Kälte (NIERENSTEIN, *B.* **43** [1910], 1689). — Nadeln (aus Toluol). F: 174—176°. Färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelgrün und mit KCN allmählich rot.

3.4.5-Triacetoxy-benzoesäure, Triacetylgallussäure $C_{13}H_{12}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Gallussäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* **163**, 210; vgl. NACHBAUR, *J.* **1857**, 312; BÖTTINGER, *B.* **17**, 1503; SISLEY, *Bl.* [3] **11**, 565). Aus Gallussäure und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure (Syst. No. 1572) (REYCHLER, *C.* **1908 I**, 1042). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (NA.), 169—170° (R.), 165—166° (BÖ.). Leicht löslich in Alkohol, Äther (NA.) und Essigester (BÖ.), schwer in Wasser (NA.; BÖ.). Löslich in Soda (BÖ.). — Gibt mit 3 Mol.-Gew. Ammoniak in Alkohol in der Kälte Diacetylgallussäure (s. o.) (NIERENSTEIN, *B.* **43**, 1689). — Nimmt im Gegensatz zu der Gallussäure bei Behandlung mit HÜBLS Reagens (Jodquecksilberchlorid) kein Jod auf (BÖ., *Ch. Z.* **21**, 57). — Wismutsalz. Krystalle (CAUSSE, *Bl.* [3] **9**, 706).

3.4.5-Tribenzoyloxy-benzoesäure, Tribenzoylgallussäure $C_{28}H_{18}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Gallussäure, Benzoylchlorid und Pyridin (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 110; vgl. SCHIFF, *A.* **163**, 212) oder Natronlauge (LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 93942; *Frdl.* **4**, 1236) in der Kälte. — Nädelchen (aus Alkohol). F: 191—192° (E., H.), 186° (L. & M.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in kaltem, mäßig löslich in heißem Benzol (L. & M.); löslich in Alkalien (E., H.). Physiologische Wirkung: L. & M.

$O^3.O^5$-Dicarbomethoxy-gallussäure, Gallussäure-$O^3.O^5$-bis-carbonsäuremethylester $C_{11}H_{10}O_9 = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2H$[1]. *B.* Bei einstündigem Stehen einer Lösung von 20 g Tricarbomethoxygallussäure (s. u.) in 116,3 ccm n-Natronlauge in einer Wasserstoffatmosphäre bei 20° (E. FISCHER, *B.* **41**, 2885). — Krystalle (aus Wasser). F: 160° (korr.). Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, sehr wenig in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Die wäßr. Lösung färbt sich durch Eisenchlorid dunkelgrün. — Gibt mit Tricarbomethoxygalloylchlorid in Äther in Gegenwart von NaOH ein Produkt, das beim Verseifen mit verd. Ammoniak (unter Umlagerung)[2]) m-Digallussäure (S. 486) liefert.

Tricarbomethoxy-gallussäure, Gallussäure-$O^3.O^4.O^5$-tris-carbonsäuremethylester $C_{13}H_{12}O_{11} = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Gallussäure, 2 n-Natronlauge und Chlorameisensäuremethylester im Wasserstoffstrom unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **41**, 2882). — Nädelchen (aus Wasser). Sintert bei ca. 130° und schmilzt bei 136—141° (korr.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Äther und in heißem Benzol, löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — Gibt bei der Verseifung mit 2 Mol.-Gew. NaOH bei 20° in einer Wasserstoffatmosphäre $O^3.O^5$-Dicarbomethoxy-gallussäure (s. o.). Bei der Verseifung mit siedender wäßr.

---

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von E. FISCHER (*A.* **389**, 199) wird die Stellung der Carbomethoxygruppen bewiesen.

[2]) Vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51**, 45.

Salzsäure, mit 5 Mol.-Gew. NaOH bei Zimmertemperatur oder mit überschüssiger Sodalösung bei 20—25°, sowie mit NH_3 bei 22° entsteht Gallussäure. Mit PCl_5 entsteht Tricarbomethoxygalloylchlorid (S. 487). Liefert mit Pyridin ein in Wasser leicht lösliches Salz, das durch einen Überschuß von Pyridin unter CO_2-Entwicklung zersetzt wird.

Tricarbäthoxy-gallussäure, Gallussäure-O³.O⁴.O⁵-tris-carbonsäureäthylester $C_{16}H_{18}O_{11} = (C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der Tricarbomethoxygallussäure (S. 482) (E. FISCHER, *B.* **41**, 2884). — Blättchen (aus Methylalkohol + Wasser). F: 96—97° (korr.). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Ligroin.

Schwefelsäure-mono-[5.6-dioxy-3-carboxy-phenylester], 5.6-Dioxy-3-carboxy-phenylschwefelsäure $C_7H_6O_8S = (HO\cdot SO_2\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO_2H$.* *B.* Man erhält das Kaliumsalz $K_2C_7H_4O_8S$ durch Versetzen einer konz. alkal. Lösung von Gallussäure mit $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* **11**, 1916). — $K_2C_7H_4O_8S$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

b) Derivate der Gallussäure, die durch Veränderung der Carboxylgruppe bezw. durch Veränderung der Carboxylgruppe und der Hydroxylgruppen entstanden sind.

Gallussäuremethylester $C_8H_8O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *V.* und *B.* Gallussäuremethylester wird gewonnen aus den Früchten von Caesalpinia brevifolia (Algarobilla) durch Extraktion mit heißem Wasser (NIERENSTEIN, *C.* **1905** II, 527). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Gallussäure (WILL, *B.* **21**, 2022; HAMBURG, *M.* **19**, 594). Durch Einw. von $SOCl_2$ auf Gallussäure und Behandeln des erhaltenen Produktes mit Methylalkohol (H. MEYER, *M.* **22**, 432). — *Darst.* Eine Mischung von 40 kg krystallisierter Gallussäure, 80 kg Methylalkohol und 4 kg konz. Schwefelsäure oder von 40 kg Tannin (Syst. No. 4776), 80 kg Methylalkohol und 12 kg konz. Schwefelsäure wird 8—10 Stdn. im Sieden erhalten, 12 Stdn. stehen gelassen, darauf der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit 50 l kaltem Wasser vermischt, abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen (KERN & SANDOZ, D. R. P. 45786; *Frdl.* **2**, 167). — Krystallisiert aus Methylalkohol frei von Lösungsmitteln (K. & SAND.), aus Wasser je nach den Bedingungen wasserfrei oder in wasserhaltigen Nadeln (MAZZARA, *G.* **31** II, 350), die bei 100—110° (K. & SAND.), 120° (MAZ.) ihr Krystallwasser verlieren. Monoklin prismatisch (DUPARC, LE ROYER, *Arch. Sc. phys. et nat. Genève* [3] **21**, 324; *Z. Kr.* **20**, 268; SANSONI, *Z. Kr.* **20**, 594; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 502). Schmilzt wasserfrei bei 198—199° (MAZ.), 202° (K. & SAND.). Leicht löslich in Alkohol (WILL); 1 l Wasser von 23° löst 10,68 g (MAZZARA, GUARNIERI, *G.* **31** II, 185). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 801,3 Cal., bei konstantem Vol.: 802,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 346). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,3\times 10^{-9}$ (COPPADORO, *G.* **32** I, 562). Gibt mit Eisensalzen in wäßr. Lösung eine dunkelgrüne Färbung (MAZ.). — Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Luftsauerstoff Ellagsäure (Syst. No. 2843) (HERZIG, POLLAK, *M.* **29**, 279). Beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid entsteht Chlorgallussäuremethylester, mit 2 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid Dichlorgallussäuremethylester (MAZ., GU., *G.* **31** II, 185, 188). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **7**, 625) in essigsaurer Lösung (GUARNIERI, *G.* **31** II, 359) entsteht Dibromgallussäuremethylester. Gibt beim Erhitzen mit bei 200° entwässerter sirupöser Phosphorsäure CO_2, Pyrogallol und wahrscheinlich seine Methyläther (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* **29**, 1271). Reagiert mit Diazomethan in Äther unter Bildung von 4-Methyläther-gallussäure-methylester (S. 484) und eines Öles, das beim Verseifen als Hauptprodukt 3.4-Dimethyläther-gallussäure (S. 480) liefert (HER., POLLAK, *M.* **23**, 702). Bei der Einw. der äquivalenten Menge Benzoylchlorid in Pyridinlösung entsteht Tribenzoylgallussäuremethylester (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 110). Reagiert mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin unter Bildung des Farbsalzes $C_{16}H_{15}O_5N_2Cl$ (Prune), dem als Leukoverbindung der 1.2-Dioxy-7-dimethylamino-phenoxazin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{16}H_{14}O_5N_2$ (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4386) entspricht (K. & SAND.). Kondensation mit p-Nitroso-monoalkylanilin zu Farbstoffen der Gallocyaninreihe: DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 201906; *C.* **1908** II, 1309. Sulfonierte Farbstoffe der Gallocyaninreihe entstehen bei der Kondensation mit Dialkylaminoazobenzolsulfonsäuren (DU., HU. & Co., D. R. P. 80434; *Frdl.* **4**, 490). Verwendung zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser: Höchster Farbw., D. R. P. 162625; *C.* **1905** II, 1058. — Gallussäuremethylester erzeugt schon mit wesentlich verdünnterer Leimlösung eine Fällung als die freie Gallussäure (vgl. FREUDENBERG, Die Chemie

[Formel: $(CH_3)_2N\cdot$ — NH — O — $CO_2\cdot CH_3$, $\cdot OH$, OH]

der natürlichen Gerbstoffe [Berlin 1920], S. 13). — $HO \cdot SbC_8H_6O_5$. Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkalien (CAUSSE, *A. ch.* [7] **14**, 557). — $ClSbC_8H_6O_5$. Krystalle (CAUSSE). — $(HO)_2BiC_8H_7O_5$. Citronengelber Niederschlag; unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **9**, 692). — Verbindung mit Dimethylamin. F: 164° (BAYER & Co., D. R. P. 141101; *C.* **1903 I**, 1058).

3.5-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 4-Methyläther-gallussäure-methylester $C_9H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Methyläther-gallussäure bei der Behandlung von 10 g Gallussäure und 4,5 g NaOH, gelöst in 40—50 ccm Wasser, mit 7,5 ccm Dimethylsulfat (GRAEBE, MARTZ, *B.* **36**, 216; GR., *B.* **36**, 660). Aus Gallussäure-methylester und Diazomethan in Äther, neben anderen Produkten (HERZIG, POLLAK, *M.* **23**, 702). — Nadeln (aus Wasser oder aus $CHCl_3$ + Ligroin). F: 143—146° (unkorr.) (H., P.), 147,5° (G., M.). Löslich in heißem Benzol (H., P.) und in $CHCl_3$ (G., M.). — Liefert bei wiederholter Behandlung mit Diazomethan fast nur Trimethyläthergallussäuremethylester (s. u.) (H., P., *M.* **25**, 511).

3-Oxy-4.5-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 3.4-Dimethyläther-gallussäure-methylester $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 3.4-Dimethyläther-gallussäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 192; HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 519). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81—83° (H., P., *B.* **36**, 660), 81—83° (unkorr.) (H., P., *M.* **25**, 519), 84° (KÖRNER bei GRAEBE, MARTZ, *B.* **36**, 217). — Liefert beim Verseifen 3.4-Dimethyläther-gallussäure (H., P., *M.* **25**, 519).

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäure-methylester, 3.5-Dimethyläther-gallussäure-methylester, Syringasäuremethylester $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Syringasäure (S. 480), Methylalkohol und HCl (GRAEBE, MARTZ, *B.* **36**, 217). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser) (GR., MA.). Monoklin prismatisch (SANSONI, *Z. Kr.* **20**, 594; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 506). Schmilzt wasserhaltig bei 83—84° (GR., MA.), 83,5° (KÖRNER, *G.* **18**, 216), wasserfrei bei 107° (GR., MA.). Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 (K.; GR., MA.). Leicht löslich in heißem Wasser (K.).

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-methylester, Trimethyläthergallussäure-methylester $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 20 g Gallussäure in 100 ccm konz. Natronlauge und 90 g Wasser mit 130 g Dimethylsulfat (SEMMLER, *B.* **41**, 1774). Bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat auf Syringasäure (S. 480) (KÖRNER, *G.* **18**, 216). Aus trimethyläthergallussaurem Silber und CH_3I (S., *B.* **41**, 1772). Durch längeres Erhitzen von Trimethyläthergallussäure auf ca. 215°, neben anderen Produkten (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* **29**, 151). Neben wenig Pyrogalloltrimethyläther bei der trocknen Destillation des trimethyläthergallussauren Calciums (S. 481) (ARNSTEIN, *M.* **15**, 296, 297). Beim Behandeln des Gallussäuremethylesters in methylalkoholischer Lösung mit 1 Tl. KOH und 3 Tln. Methyljodid (WILL, *B.* **21**, 2022; HAMBURG, *M.* **19**, 595). Aus 4-Methyläther-gallussäure-methylester (s. o.) durch wiederholte Behandlung mit Diazomethan (HERZIG, POLLAK, *M.* **25**, 511). Aus 3.4-Dimethyläther-gallussäure-methylester durch Kochen mit Methyljodid und Kalilauge (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 192). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol), Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (SANSONI, *Z. Kr.* **20**, 595; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 507). F: 81° (WILL; POL., FE.; A.), 80—82° (unkorr.) (HER., POL.), 82,5° (K.), 84° (S.; POWER, MOORE, *Soc.* **95**, 254). Kp: 274—275° (WILL); Kp_{10}: 166—167° (S.). Mit Wasserdampf flüchtig (POW., MO.). Unlöslich in kalter verd. Natronlauge (WILL). — Durch Einw. von 10 g Brom auf 13 g Trimethyläthergallussäuremethylester in CCl_4 entsteht Trimethylätherbromgallussäuremethylester (HAM.). Bei der Behandlung mit einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure (D: 1,43) in Essigsäureanhydrid unter Kühlung bildet sich Trimethyläthernitrogallussäuremethylester (HAM.). Durch Erhitzen mit Ätzalkalien oder Erdalkalien in wäßr. oder alkoh. Lösung unter Druck wird 2-Oxy-1.3-dimethoxy-benzol (Bd. VI, S. 1081) erhalten (Basler Chem. Fabr., D. R.-P. 162658; *C.* **1905 II**, 1061).

3.4.5-Tribenzoyloxy-benzoesäure-methylester, Tribenzoyl-gallussäure-methylester $C_{29}H_{20}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Behandlung von Gallussäure-methylester in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301**, 110). — Warzenförmige Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 139°.

Gallussäureäthylester $C_9H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt die Lösung von 1 Tl. Gallussäure in 4 Tln. 86%igem Alkohol mit Chlorwasserstoff (GRIMAUX, *Bl.* [2] **2**, 94; *J.* **1864**, 404), verdampft die Lösung bei 70° bis zur beginnenden Dickflüssigkeit und gibt dann kalkfreies Bariumcarbonat hinzu; die festgewordene Masse zieht man mit absol. Äther aus (SCHIFF, *A.* **163**, 217). Beim Kochen von Gallussäure mit Alkohol unter Zusatz von Kaliumpyrosulfat oder Schwefelsäure (BOGOJAWLENSKI, NARBUTT, *B.* **38**, 3349, 3351). — Krystallisiert aus Wasser in Prismen mit $2^1/_2$ H_2O, die bei 100° entweichen; aus Chloroform ohne Solvens in Nadeln (ERNST, ZWENGER, *A.* **159**, 28). Monoklin prismatisch (v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **102 IIa**, 868; *Z. Kr.* **25**, 523; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 502).

Schmilzt krystallwasserhaltig bei raschem Erhitzen bei ca. 90° (ER., ZW.), wasserfrei bei 141° (ETTI, *B.* 11, 1882), 147° (H. MEYER, *M.* 22, 432), 150° (ER., ZW.), 154—155° (korr.) (E. FISCHER, *B.* 42, 1022), 155° (aus Wasser umkrystallisiert und entwässert) (MAZZARA, *G.* 31 II, 355), 158° (G.), 158° (aus Benzol umkrystallisiert) (MA.). Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln sublimieren (ER., ZW.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Äther (G.; ER., ZW.), sehr wenig in kochendem Chloroform (ER., ZW.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,0 \times 10^{-9}$ (COPPADORO, *G.* 32 I, 562). Gibt mit Ferrisalzen eine tiefblaue Färbung; Gold- und Silbersalze werden schon in der Kälte reduziert (ER., ZW.). — Bei der trocknen Destillation bei 200—250° entstehen Alkohol, Pyrogallol und 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 567) (SCH.; vgl. G.). Gibt beim Erwärmen mit einer Lösung überschüssigen Natriumcarbonats (ER., ZW.; SCH.) oder in ammoniakalischer Lösung mit Luftsauerstoff Ellagsäure (Syst. No. 2843) (HERZIG, POLLAK, *M.* 29, 277). Beim Behandeln mit 1 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid entsteht Chlorgallussäureäthylester (S. 489) (MAZZARA, GUARNIERI, *G.* 31 II, 187), mit 2 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid Dichlorgallussäureäthylester (MAZZARA, GUARNIERI, *G.* 31 I, 466). Bei der Einw. von Brom (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 7, 623) in Eisessig (GUARNIERI, *G.* 31 II, 357) entsteht Dibromgallussäureäthylester. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bilden sich Alkohol und 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon (SCH.). Gibt mit Dimethylsulfat und Alkali (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* 29, 145) in wenig Alkohol (v. KOSTANECKI, PLATTNER, *B.* 35, 2544) Trimethyläthergallussäureäthylester. Beim Kochen mit Äthyljodid und KOH in alkoh. Lösung wird Triäthyläthergallussäureäthylester erhalten (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2099). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man Triacetylgallussäureäthylester (SCH.; POWER, SHEDDEN, *Soc.* 81, 74). Reagiert mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumalkoholat unter Bildung von Monocarbäthoxygallussäureäthylester (s. u.) (DRECHSEL, MÖLLER, *J. pr.* [2] 17, 164; vgl. E. FISCHER, *B.* 41, 2875, 2884). — $NaC_9H_9O_5 + C_9H_{10}O_5$. *B.* Man übersättigt eine wäßr. Lösung von Gallussäureäthylester mit einer kalten konzentrierten Natriumdicarbonatlösung (ER., ZW.). Krystalle. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Scheidet beim Erhitzen mit Wasser ellagsaures Natrium $NaC_{14}H_5O_8$ aus. — $Pb_3(C_9H_7O_5)_2$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag (SCH., *A.* 163, 215). — Verbindung mit Dimethylamin. Schmilzt, aus wäßr. Lösung erhalten, bei 79°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wasserfrei bei 122° (unscharf) (BAYER & Co., D. R. P. 141101; *C.* 1903 I, 1058).

3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-äthylester, Trimethyläthergallussäure-äthylester $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat und Alkali auf Gallussäureäthylester (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* 29, 145) in wenig Alkohol (v. KOSTANECKI, PLATTNER, *B.* 35, 2544). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 53—57° (unkorr.) (POL., FE.). Unlöslich in Wasser (POL., FE.). — Gibt beim Behandeln mit einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure (D: 1,43) in Essigsäureanhydrid Trimethyläthernitrogallussäureäthylester (S. 491) (POL., FE.).

3.4.5-Triäthoxy-benzoesäure-äthylester, Triäthyläthergallussäure-äthylester $C_{15}H_{22}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 10 g wasserfreiem Gallussäureäthylester mit 8,5 g KOH und 23,6 g Äthyljodid in alkoh. Lösung (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2099). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 51°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (W., A.). — Durch Einw. von Salpetersäure in Eisessiglösung und Verseifung des erhaltenen Produktes mit alkoh. Kali wird Triäthyläthernitrogallussäure erhalten (SCHIFFER, *B.* 25, 726).

3.4.5-Triacetoxy-benzoesäure-äthylester, Triacetyl-gallussäure-äthylester $C_{15}H_{16}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Gallussäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 163, 215). — Krystalle (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 133° (POWER, SHEDDEN, *Soc.* 81, 74). Unlöslich in Wasser (SCHI.). — Liefert bei der Nitrierung je nach den Bedingungen nur Diacetyldinitrogallussäureäthylester oder ein Gemisch von Diacetyldinitrogallussäureäthylester und Dinitrogallussäureäthylester (P., SH.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 567) (SCHI.).

Monocarbäthoxy-gallussäure-äthylester, Gallussäureäthylester-O-[carbonsäureäthylester] $C_{12}H_{14}O_7 = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Gallussäureäthylester mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumalkoholat (DRECHSEL, MÖLLER, *J. pr.* [2] 17, 164; vgl. E. FISCHER, *B.* 41, 2875, 2884). — Nadeln. F: 116,5°; löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther (D., M.).

Tricarbomethoxy-gallussäure-äthylester, Gallussäureäthylester-O³.O⁴.O⁵-triscarbonsäuremethylester $C_{15}H_{16}O_{11} = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Aufkochen der Lösung von Tricarbomethoxygalloylchlorid (S. 487) in Alkohol (E. FISCHER, *B.* 42, 1021). — Prismen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 86—87° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Gibt mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge im Wasserstoffstrom Gallussäureäthylester.

Gallussäure-d-amylester $C_{12}H_{16}O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ (Ester des reinen linksdrehenden sek.-Butyl-carbinols, Bd. I, S. 386). *B.* Aus wasserfreier Gallussäure und d-Amylalkohol in Gegenwart von HCl (Mc KENZIE, MÜLLER, *Soc.* **95**, 548). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 108—109°. $[\alpha]_D^{17}$: +4,0° (in Aceton; c = 10). — Bildet mit Gallussäureisoamylester (s. u.) nicht zu trennende Mischkrystalle.

Gallussäureisoamylester $C_{12}H_{16}O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Ester des reinen Isobutylcarbinols, Bd. I, S. 392). *B.* Aus wasserfreier Gallussäure und Isoamylalkohol in Gegenwart von HCl (Mc KENZIE, MÜLLER, *Soc.* **95**, 547; vgl. ERNST, ZWENGER, *A.* **159**, 35). — Nadeln (aus Wasser). F: 145—146°; sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Benzol, Petroläther, Chloroform, leicht in Alkohol und Äther (Mc K., MÜ.). — Bildet mit Gallussäure-d-amylester (s. o.) nicht zu trennende Mischkrystalle (Mc K., MÜ.).

Gallussäureacetonylester, Gallacetol $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Gallussäure in wäßr. Kaliumcarbonatlösung und Chloraceton in Alkohol (FRITSCH, D. R. P. 73700; *Frdl.* **3**, 970). — Krystalle mit 3 H_2O (aus Wasser); schmilzt wasserhaltig bei 67°, wasserfrei bei 156° (F., D. R. P. 73700). — Liefert beim Eintragen in gekühlte konz. Schwefelsäure 5.6.7-Trioxy-4-methyl-isocumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2553) (F., *B.* **26**, 420; D. R. P. 73700).

OH; HO; HO; $C(CH_3)=CH$; CO——O

Gallussäure-[4-carboxy-phenyl]-ester, Galloyl-[p-oxy-benzoesäure] $C_{14}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Tricarbomethoxygalloyl-[p-oxybenzoesäure] (s. u.) mit n-Ammoniak bei Zimmertemperatur unter Luftabschluß (E. FISCHER, *B.* **41**, 2876, 2888). — Krystallwasserhaltige Tafeln oder Prismen (aus Aceton + Wasser). Wird im Vakuum bei 107° wasserfrei und schmilzt gegen 260° (korr.) unter Schäumen und Schwarzfärbung. Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in heißem Wasser, Benzol, Äther, leicht in heißem Essigester, kaltem Alkohol und Aceton. Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft braun. Gibt mit $FeCl_3$ und KCN Färbungen ähnlich der Gallussäure. — Beim Erwärmen mit n-Natronlauge auf dem Wasserbade entstehen Gallussäure und 4-Oxy-benzoesäure.

Tricarbomethoxy-gallussäure-[4-carboxy-phenyl]-ester, Tricarbomethoxygalloyl-[p-oxy-benzoesäure] $C_{20}H_{16}O_{13} = (CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5 g 4-Oxy-benzoesäure und 10 g Tricarbomethoxygalloylchlorid (S. 487) in 300 ccm Äther in Gegenwart von 27,6 ccm n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **41**, 2876, 2888). — Prismen (aus Aceton + Wasser). F: 165° (korr.). Schwer löslich in Äther und heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Essigester und Chloroform, sehr leicht in kaltem Aceton. — Liefert bei der Verseifung mit n-Ammoniak unter Luftabschluß bei Zimmertemperatur Galloyl-[p-oxy-benzoesäure] (s. o.).

Gallussäure-[5.6-dioxy-3-carboxy-phenyl]-ester, O³-Galloyl-gallussäure, m-Digallussäure[1] $C_{14}H_{10}O_9$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf O³.O⁵-Dicarbomethoxy-gallussäure Tricarbomethoxygalloylchlorid in Äther in Gegenwart von NaOH einwirken und verseift das Reaktionsprodukt mit verd. Ammoniak (E. FISCHER, *B.* **41**, 2890). Aus Handelstannin (Syst. No. 4776) durch öfteres Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester und Verseifen mit Pyridin (NIERENSTEIN, *B.* **43** [1910], 630). — Wasserhaltige Nädelchen (aus Alkohol + Wasser);

HO; HO; HO; CO·O; HO OH; CO_2H

I. HO; HO OH; CO—O; OH; HO_2C; OH   II. HO; HO; CO—O; O—OC; OH; OH

schmilzt bei 268—270° unter Gasentwicklung nach vorherigem Sintern; wird bei 110° wasserfrei (N.). — Gibt mit $FeCl_3$ eine schwarzblaue Lösung (N.). Liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 Luteosäure (Formel I) (Syst. No. 2626) und Ellagsäure (Formel II) (Syst. No. 2843) (N.)[2].

---

[1]) Die Auffassung der Digallussäure von E. FISCHER als m-Digallussäure ergibt sich aus den Arbeiten von E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46** [1913], 1117; E. FISCHER, *B.* **46**, 3280; E. FISCHER, BERGMANN, LIPSCHITZ, *B.* **51** [1918], 45. Die Identifizierung der Digallussäuren von E. FISCHER und von NIERENSTEIN erfolgte auf Grund der Arbeit von NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **47**, [1925], 846.

[2]) Vgl. hierzu E. FISCHER, FREUDENBERG, *B.* **46** [1913], 1126, 1128; NIERENSTEIN, *Am. Soc.* **47** [1925], 847.

Bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure entsteht Gallussäure (N.). Gibt mit Essigsäureanhydrid Pentaacetyl-m-digallussäure(s. u.), mit Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung Pentabenzoyl-m-digallussäure und mit Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung im Wasserstoffstrom Pentacarbäthoxy-m-digallussäure (N.). Die wäßr. Lösung fällt Leimlösung (E. F.; N.). Wird von Hautpulver quantitativ gebunden (N.).

Über α- und β-Digallussäure, s. S. 478.

Pentaacetyl-m-digallussäure $C_{24}H_{20}O_{14}$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Digallussäure und Essigsäureanhydrid (NIERENSTEIN, *B.* **43**, 632). — Nädelchen (aus Alkohol + Essigsäure). F: 211—214°. — Gibt beim Erhitzen in Eisessig mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid „Hexaacetylleukotannin" (s. u.). — $NaC_{24}H_{19}O_{14}$. Nadeln (aus verd. Alkohol); bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

„Hexaacetylleukotannin" $C_{26}H_{24}O_{15}$. *B.* Beim Erhitzen von Pentaacetyl-m-digallussäure in Eisessig mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (N., *B.* **43**, 632). — Würfel (aus verd. Alkohol). F: 154—155°. — Versuche zur Spaltung in die aktiven Komponenten mittels Strychnins: N. — $NaC_{26}H_{23}O_{15}$. Krystalle (aus Methylalkohol). Bleibt beim Erhitzen auf 360° unverändert.

Pentabenzoyl-m-digallussäure $C_{49}H_{30}O_{14}$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von m-Digallussäure, gelöst in Pyridin, mit Benzoylchlorid unter Kühlung (NIERENSTEIN, *B.* **43**, 632). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187—189°.

Pentacarbäthoxy-m-digallussäure $C_{29}H_{30}O_{19}$ = $(C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-Digallussäure, gelöst in Wasser, mit Chlorameisensäureäthylester und Kalilauge im Wasserstoffstrom (NIERENSTEIN, *B.* **43**, 632). — Würfel (aus 25%iger Essigsäure). F: 194—195°.

3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid, Trimethyläthergallussäure-chlorid $C_{10}H_{11}O_4Cl$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethyläthergallussäure mit PCl_5 (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1655) in CS_2 (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4024). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 77—78°; Kp_{18}: 185° (P., W.). — Gibt mit Veratrol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ das 3.4.5.3'.4'-Pentamethoxy-benzophenon (v. K., T., *B.* **39**, 4026; P., W., *Soc.* **89**, 1664). Analog entsteht mit Phloroglucintrimethyläther 2.4.6.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzophenon (v. K., T.). Reagiert mit Natriumacetessigester unter Bildung von α-[3.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-acetessigester (Syst. No. 1473) (P., W.).

Tricarbomethoxygalloylchlorid, Gallussäurechlorid-$O^3.O^4.O^5$-tris-carbonsäuremethylester $C_{13}H_{11}O_{10}Cl$ = $(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Tricarbomethoxygallussäure (S. 482) und PCl_5 (E. FISCHER, *B.* **41**, 2886). — Nadeln (aus hochsiedendem Ligroin). F: 86° (korr.); sehr leicht löslich in kaltem Aceton, Essigester und Chloroform, löslich in 20 Tln. kaltem absol. Äther, ziemlich schwer löslich in heißem Ligroin (E. F., *B.* **41**, 2887). — Gibt mit 4-Oxy-benzoesäure in Äther in Gegenwart von n-Natronlauge unter Kühlung Tricarbomethoxygalloyl-[p-oxy-benzoesäure] (S. 486) (E. F., *B.* **41**, 2888). Mit $O^3.O^5$-Dicarbomethoxy-gallussäure in Äther in Gegenwart von NaOH entsteht ein Produkt, das beim Verseifen mit verd. Ammoniak (unter Umlagerung)[1]) m-Digallussäure (S. 486) liefert (E. F., *B.* **41**, 2890).

Gallussäureamid, Gallamid $C_7H_7O_4N$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Verdampfen eines Gemisches von 2 Tln. Tannin, gelöst in Wasser, 1—2 Tln. konz. Ammoniumdisulfit und 4—6 Tln. konz. Ammoniak bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches (A. KNOP, W. KNOP, *J. pr.* [1] **56**, 329; *J.* **1852**, 479; W. KNOP, *J.* **1854**, 431; vgl. SCHIFF, *B.* **15**, 2591; SCHIFF, PONS, *B.* **18**, 487). — Blätter mit $1^1/_2$ Mol. H_2O (aus Wasser) (A. K., W. K.; W. K.). Wird bei 100° wasserfrei, schmilzt dann bei 243° und zersetzt sich völlig bei 245° (SCH., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser (A. K., W. K.). — Gibt mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform Bromgallamid (S. 489) (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] **63**, 83). Zerfällt bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure völlig in Gallussäure und NH_3; die gleiche Zerlegung erfolgt beim Erwärmen mit konz. Kalilauge (A. K., W. K.). Mit CH_3I und Methylalkohol in alkal. Lösung (MARX, *A.* **263**, 250) oder mit Dimethylsulfat (HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3636) entsteht Trimethyläthergallussäureamid (S. 488). Bei der Einw. von Formaldehyd und siedender verd. Salzsäure erhält man 2.2'-Methylen-di-gallamid (S. 595) (GN., GAN.). Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entstehen $O^3.O^4.O^5$-Triacetyl-gallamid (S. 488) und $O^3.O^4.O^5$.N-Tetraacetyl-gallamid (S. 488) (MARX, *A.* **263**, 257). Beim Erhitzen von Gallamid mit Anilin im SO_2-Strom auf 184° entsteht Gallanilid (Syst. No. 1649); ähnlich

[1]) Vgl. die Fußnote [2]) auf S. 482.

verläuft die Reaktion mit anderen primären aromatischen Aminen (GN., GAN.). Gallamid kondensiert sich mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in verschiedenen Lösungsmitteln (Essigsäure, Alkohol) zu dem Farbsalz $C_{15}H_{14}O_4N_3Cl$ (Gallaminblau), dem als Leukoverbindung das 1.2-Dioxy-7-dimethyl-amino-phenoxazin-carbonsäure-(4)-amid $C_{15}H_{15}O_4N_3$ (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4386) entspricht (GEIGY & Co., D. R. P. 48996; *Frdl.* **2**, 169; GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] **72**, 255). Analog verläuft die Reaktion mit p-Nitroso-diäthylanilin (GN., B., *J. pr.* [2] **72**, 257) und mit 3-Chlor-4-nitroso-diäthylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 198508; *C.* **1908** I, 2118). Im wesentlichen ähnliche Farbstoffe wie mit p-Nitroso-dialkylanilinen entstehen auch bei der Kondensation mit Dialkyl-aminoazobenzolen oder deren Sulfonsäuren (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 76937, 80434; *Frdl.* **4**, 485, 490). Kondensation mit p-Nitroso-monoalkylanilinen zu Farbstoffen der Gallocyaninreihe: DU., HU., D. R. P. 201906; *C.* **1908** II, 1309. Verwendung von Gallamid zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser: Höchster Farbw., D. R. P. 162625; *C.* **1905** II, 1058. — $CuC_7H_5O_4N$. Hellblaues Pulver (SCH., P.). — $BiC_7H_6O_5N + H_2O$ (über H_2SO_4 oder bei 100° getrocknet). *B.* Aus dem basischen Wismutsalz der Gallussäure (S. 477) und verflüssigtem Ammoniak (THIBAULT, *Bl.* [3] **29**, 531). Rötlichbraunes, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich gegen 160°, ohne zu schmelzen. Sehr hygroskopisch; kann bis zu 6 Mol. Wasser fixieren. D^{15}: 2,53. Unlöslich in den neutralen Lösungsmitteln; löslich in Säuren und Alkalien. Geht bei der Einw. von Wasser bei 150—200° in das Ammoniumwismutsalz der Gallussäure (S. 477) über.

$(CH_3)_2N\cdot$ [Formel: Phenoxazin mit NH, O; $CO\cdot NH_2$, $\cdot OH$, OH]

3.4.5-Trimethoxy-benzamid, Trimethyläthergallussäure-amid $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Gallamid mit der 6-fachen Menge acetonfreiem Methylalkohol und 3 Mol.-Gew. CH_3I zum Sieden und fügt allmählich eine Lösung von 3 Mol.-Gew. KOH in der $2^1/_2$-fachen Menge reinen Methylalkohols hinzu (MARX, *A.* **263**, 250). Durch Behandeln von Gallamid mit Dimethylsulfat (HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3636). Man löst 10 g Trimethyläthergallussäure (S. 481) in 150 ccm Benzol, setzt 10 g PCl_5 zu, erwärmt und leitet dann unter Kühlung Ammoniak ein (GRAEBE, SUTER, *A.* **340**, 223). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 176—177° (unkorr.) (M.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Äther, Alkohol und Chloroform (M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam neben 3.4.5-Trimethoxy-benzylalkohol (Bd. VI, S. 1159) beträchtliche Mengen 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzil (Bd. VIII, S. 565) und α.α'-Dioxy-3.4.5.3'.4'.5'-hexamethoxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 1209) (M.; GR., SU.).

3.4.5-Triacetoxy-benzamid, O³.O⁴.O⁵-Triacetyl-gallamid $C_{13}H_{13}O_7N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Gallamid mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, PONS, *B.* **18**, 488) im Überschuß, neben O³.O⁴.O⁵.N-Tetraacetyl-gallamid (s. u.) (MARX, *A.* **263**, 257). — Prismen (aus Wasser). F: 163° (M.). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, wenig in kochendem Benzol, fast gar nicht in $CHCl_3$ (SCH., P.) und Äther (SCH., P.; M.). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (SCH., P.; M.). — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 567) (SCH., P.).

O³.O⁴.O⁵.N-Tetraacetyl-gallamid $C_{15}H_{15}O_8N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Gallamid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, neben O³.O⁴.O⁵-Triacetyl-gallamid (MARX, *A.* **263**, 257). — Prismen (aus Alkohol). F: 210°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Ligroin und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

3.4.5-Trimethoxy-benzonitril, Trimethyläthergallussäure-nitril, 5-Cyan-pyrogallol-trimethyläther $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldoxim (Bd. VIII, S. 391) mit Essigsäureanhydrid (SEMMLER, *B.* **41**, 1921). Durch Erhitzen gleicher Mengen Trimethyläthergallussäure und Bleirhodanid (HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3635). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93° (SE.), 95° (H., C.). Kp_{10}: 180—185° (SE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, sehr wenig in heißem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (H., C.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nur kleine Mengen 3.4.5-Trimethoxy-benzylamin, da die Hauptmenge verseift und auch Blausäure abgespalten wird (H., C.).

Gallussäurehydrazid $C_7H_8O_4N_2 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt Gallussäureäthylester mit $50^0/_0$iger wäßr. Hydrazinhydratlösung am Rückflußkühler (KAHL, *C.* **1904** II, 1494). — Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 295—298°. Unlöslich in Äther, Benzol, Alkohol, Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser unter Zersetzung; löslich in Säuren und Alkalien.

Substitutionsprodukte der Gallussäure.

2-Chlor-3.4.5-trioxy-benzoesäure-methylester, Chlorgallussäure-methylester $C_8H_7O_5Cl = (HO)_3C_6HCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 5,7 g Gallussäuremethylester mit 4 g Sulfurylchlorid in 60 g absol. Äther (MAZZARA, GUARNIERI, *G.* **31** II, 188). — Gelbe Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 70° wasserfrei und schmilzt dann bei 159—160° (MA., GU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,5 \times 10^{-7}$ (COPPADORO, *G.* **32** I, 564). — Bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung entsteht Chlorbromgallussäuremethylester (GU., *G.* **31** II, 361).

2-Chlor-3.4.5-trioxy-benzoesäure-äthylester, Chlorgallussäure-äthylester $C_9H_9O_5Cl = (HO)_3C_6HCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 20 g Gallussäureäthylester mit 14 g Sulfurylchlorid in 130 g absol. Äther (MA., GU., *G.* **31** II, 187). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 70° wasserfrei und schmilzt dann bei 106—107° (MA., GU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,8 \times 10^{-7}$ (CO., *G.* **32** I, 565). — Bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung entsteht Chlorbromgallussäureäthylester (GU., *G.* **31** II, 360).

2.6-Dichlor-3.4.5-trioxy-benzoesäure, Dichlorgallussäure $C_7H_4O_5Cl_2 = (HO)_3C_6Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben wenig Trichlorpyrogallol beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von 1 Tl. Gallussäure und 5 Tln. Chloroform (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **15**, 905). — Prismen mit 2 Mol. H_2O (aus Wasser). F: 190° (Zers.). Unlöslich in Chloroform und Benzol, löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. $FeCl_3$ bewirkt eine blaue Färbung.

Methylester $C_8H_6O_5Cl_2 = (HO)_3C_6Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 5,7 g Gallussäuremethylester mit 8,5 g Sulfurylchlorid in 100 g absol. Äther (MA., GU., *G.* **31** II, 185). — Tafeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 169—170° (MA., GU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,0 \times 10^{-7}$ (CO., *G.* **32** I, 565).

Äthylester $C_9H_8O_5Cl_2 = (HO)_3C_6Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Sulfurylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Gallussäureäthylester (MA., GU., *G.* **31** I, 466). — Krystalle mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser), Prismen (aus Benzol). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 121—128°, wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 133—134° (MA., GU.). Sehr leicht löslich in Äther, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Petroläther; löslich in verd. Alkalicarbonaten, wobei die gelbe Lösung bald eine violette bis dunkelrote Färbung; annimmt (MA., GU.). Mit Ferrisalzen gibt die wäßr. Lösung eine blaue Färbung (MA., GU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,2 \times 10^{-7}$ (COPPADORO, *G.* **32** I, 566). — Läßt sich selbst durch $25^0/_0$ige Kalilauge nicht zur entsprechenden Dichlorgallussäure verseifen (MA., GU.).

2-Brom-3.4.5-trioxy-benzoesäure, Bromgallussäure $C_7H_5O_5Br = (HO)_3C_6HBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Zusammenreiben von 1 Mol.-Gew. Gallussäure mit 1 Mol.-Gew. Brom (HLASIWETZ, *A.* **142**, 250; GRIMAUX, *C. r.* **64**, 976; *Z.* **1867**, 431), neben Dibromgallussäure (GRI.). Aus Gallussäure und Brom, gelöst in der 3—4-fachen Menge $CHCl_3$ (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **9**, 241). — Tafeln mit 3 H_2O (aus Wasser) (BI.). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200° (GRI.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, löslich in Alkohol und Äther (GRI.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,9 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 257). Die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau (H.), schwarz (GRI.). — $NH_4C_7H_4O_5Br$. Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, kaum löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (BI.). — $Pb(C_7H_4O_5Br)_2$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (BI.).

2-Brom-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure, Trimethylätherbromgallussäure $C_{10}H_{11}O_5Br = (CH_3 \cdot O)_3C_6HBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kaliummethylat auf den zugehörigen Methylester (s. u.) (HAMBURG, *M.* **19**, 598). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 151° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

2-Brom-3.4.5-triacetoxy-benzoesäure, Triacetylbromgallussäure $C_{13}H_{11}O_8Br = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6HBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 20 g Bromgallussäure mit 30 g Acetylchlorid (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **9**, 243). — Harte Masse. F: 95—96°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Brom-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester, Trimethylätherbromgallussäure-methylester $C_{11}H_{13}O_5Br = (CH_3 \cdot O)_3C_6HBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 10 g Brom in 100 g CCl_4 auf eine Lösung von 13 g Trimethyläthergallussäuremethylester (S. 484) in 65 g CCl_4 unter Eiskühlung (HAMBURG, *M.* **19**, 596). — Farblose, stark dispergierende, ölige Flüssigkeit. Kp_{16}: 202° (unkorr.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Bei Einw. von Kaliummethylat entsteht Trimethylätherbromgallussäure.

2-Brom-3.4.5-trioxy-benzamid, Bromgallamid $C_7H_6O_4NBr = (HO)_3C_6HBr \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 17 g wasserfreiem Gallamid (S. 487) und 32 g Brom in 90 g Chloroform (GNEHM,

GANSSER, *J. pr.* [2] **63**, 83). — Nadeln (aus Wasser) mit $1^1/_2$ H_2O. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 194—195°, wird im Exsiccator wasserfrei und schmilzt bei 204—205°. Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung. — Mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform entsteht Dibromgallamid (S. 491)). Bleibt beim Kochen mit verd. Säuren unverändert. Mit Alkalien tritt Blaufärbung ein, die beim Erwärmen in Rot übergeht. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid wird $O^3.O^4.O^5$.N-Tetraacetyl-bromgallamid gebildet.

$O^3.O^4.O^5$.N-Tetraacetyl-bromgallamid $C_{15}H_{14}O_8NBr = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6HBr\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Bromgallamid und Acetanhydrid (GN., GA., *J. pr.* [2] **63**, 87). — Mikroskopische Blättchen (aus absol. Alkohol). F: ca. 240°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

6-Chlor-2-brom-3.4.5-trioxy-benzoesäure-methylester, Chlorbromgallussäure-methylester $C_8H_6O_5ClBr = (HO)_3C_6ClBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Analog dem entsprechenden Äthylester (s. u.) (GUARNIERI, *G.* **31** II, 361). — Gelbe Blättchen mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser) (GU.). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 162—163°; leicht löslich in heißem Wasser (GU.). Elektrische Leitfähigkeit: COPPADORO, *G.* **32** I, 569.

6-Chlor-2-brom-3.4.5-trioxy-benzoesäure-äthylester, Chlorbromgallussäure-äthylester $C_9H_8O_5ClBr = (HO)_3C_6ClBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5 g Chlorgallussäureäthylester in 50 g Eisessig und 3,5 g Brom in 10 g Essigsäure (GU., *G.* **31** II, 360). — Blättchen mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser) (GU.). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 134—135° (GU.). Elektrische Leitfähigkeit: Co., *G.* **32** I, 569.

2.6-Dibrom-3.4.5-trioxy-benzoesäure, Dibromgallussäure $C_7H_4O_5Br_2 = (HO)_3C_6Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. eines Überschusses von Brom auf Gallussäure (GRIMAUX, *C. r.* **64**, 977; *Z.* **1867**, 431; ETTI, *B.* **11**, 1882) in Schwefelkohlenstoff oder heißer Chloroform (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **7**, 412). — Nadeln oder prismatische Blätter mit 1 H_2O (aus Wasser) (GRI.; E.). Verliert das Krystallwasser erst bei 120° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 140° (GRI.). F: 139° (Zers.) (BI., *Bl.* [3] **7**, 412), 150° (E.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (GRI.; BI., *Bl.* [3] **7**, 412), 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 12,4 Tle., bei 100° 200 Tle. (BI., *Bl.* [3] **7**, 412), unlöslich in Chloroform (BI., *Bl.* [3] **7**, 624). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,21\times 10^{-2}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 257). Gibt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung (GRI.). — Oxydation durch Einleiten von Luft in die ammoniakalische Lösung: BI., *Bl.* [3] **15**, 235. Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd entstehen Pyrogallol, CO_2 und AgBr (PRIWOZNIK, *B.* **3**, 644). Bei der Einw. von Kaliumsilbercyanid wird Gallussäure regeneriert (PRI.). Durch Erwärmen mit einem Überschuß von Acetylchlorid (BI., *Bl.* [3] **9**, 116; vgl. PRI.) oder Acetanhydrid (SISLEY, *Bl.* [3] **11**, 567) entsteht Triacetyldibromgallussäure (s. u.). Spaltet beim Erhitzen mit Anilin schon bei 80° CO_2 ab (CAZENEUVE, *Bl.* [3] **15**, 74; vgl. PRI.). Liefert mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin in Methylalkohol ein Farbsalz $C_{15}H_{12}O_5N_2ClBr$ (Bromgallocyanin), dem als Leukoverbindung die 3-Brom-1.2-dioxy-7-dimethylamino-phenoxazin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 4386) entspricht (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **15**, 404). — Salze: BI., *Bl.* [3] **7**, 412. $NH_4C_7H_3O_5Br_2$. Niederschlag. F: 175° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $NaC_7H_3O_5Br_2$. Niederschlag. Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 185° unter Zersetzung. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_7H_3O_5Br_2)_2 + 5H_2O$. Krystallinisch. F: 195—200°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $ZnC_7H_2O_5Br_2$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 189°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $PbC_7H_2O_5Br_2$. Niederschlag. Zersetzt sich bei 160°. — Verbindung mit Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4 + C_7H_4O_5Br_2$ s. Bd. I, S. 586.

2.6-Dibrom-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure, Trimethylätherdibromgallussäure $C_{10}H_{10}O_5Br_2 = (CH_3\cdot O)_3C_6Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eingießen einer essigsauren Lösung von Trimethyläthergallussäure in überschüssiges Bromwasser (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2023). Bei der Oxydation von 2.6-Dibrom-3.4.5-trimethoxy-phenylessigsäure (S. 493) mit Salpetersäure (D: 1,2) (DE L., T.). Bei der Oxydation von Dibrommezcalin (Syst. No. 4790) mit $KMnO_4$ in der Siedehitze (HEFFTER, *B.* **34**, 3013). — Nadeln (aus Wasser). F: 143° (DE L., T.). 145° (H.).

2.6-Dibrom-3.4.5-triäthoxy-benzoesäure, Triäthylätherdibromgallussäure $C_{13}H_{16}O_5Br_2 = (C_2H_5\cdot O)_3C_6Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Triäthyläthergallussäure mit 2 Mol.-Gew. Brom in siedendem CS_2 (SCHIFFER, *B.* **25**, 722). — Prismen (aus Benzol) mit 1 Mol. C_6H_6. Verliert das Krystallbenzol bei 50° und schmilzt dann bei 107°. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol. — Wird von heißer konz. Kalilauge nicht verändert, beim Schmelzen mit Kali tritt völlige Zersetzung ein.

2.6-Dibrom-3.4.5-triacetoxy-benzoesäure, Triacetyldibromgallussäure $C_{13}H_{10}O_8Br_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Dibromgallussäure mit einem Überschuß von Acetylchlorid (BIÉTRIX, *Bl.* [3] **9**, 116; vgl. PRIWOZNIK, *B.* **3**, 643) oder Essigsäureanhydrid (SISLEY, *Bl.* [3] **11**, 567). — Prismatische Nadeln (aus Toluol).

F: 168° (SISLEY, *Bl.* [3] 11, 567). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (SI.). Gibt mit Eisenchlorid eine violette, schnell grün werdende Lösung.

2.6-Dibrom-3.4.5-tribenzoyloxy-benzoesäure, Tribenzoyldibromgallussäure $C_{28}H_{16}O_8Br_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Dibromgallussäure mit einem Überschuß von Benzoylchlorid (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 9, 117). — Amorphes Pulver. F: 95° bis 96°. Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

2.6-Dibrom-3.4.5-trioxy-benzoesäure-methylester, Dibromgallussäure-methylester $C_8H_6O_5Br_2 = (HO)_3C_6Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Gallussäuremethylester (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 7, 625) in essigsaurer Lösung (GUARNIERI, *G.* 31 II, 359). — Blättchen mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser), die bei 100° wasserfrei werden (GU.). Schmilzt wasserfrei bei 169° (GU.), 166° (GRANDMOUGIN, BODMER, *B.* 41, 607 Anm. 2). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1\times 10^{-6}$ (COPPADORO, *G.* 32 I, 567). — Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht Triacetyldibromgallussäuremethylester (BI., *Bl.* [3] 9, 696). — $PbC_8H_4O_5Br_2$. Grünlichblauer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung und ist unlöslich in allen neutralen Lösungsmitteln (BI., *Bl.* [3] 9, 695).

2.6-Dibrom-3.4.5-triacetoxy-benzoesäure-methylester, Triacetyl-dibromgallussäure-methylester $C_{14}H_{12}O_8Br_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 50 g Dibromgallussäuremethylester mit 75 g Acetylchlorid (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 9, 696). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

2.6-Dibrom-3.4.5-trioxy-benzoesäure-äthylester, Dibromgallussäure-äthylester $C_9H_8O_5Br_2 = (HO)_3C_6Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Gallussäureäthylester (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 7, 623). Entsteht auch bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf eine Lösung des Gallussäureäthylesters in Eisessig (GUARNIERI, *G.* 31 II, 357). — Prismen mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser), die, bei 100° entwässert, bei 137° schmelzen (GU.). Unlöslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Chloroform (BI.). Elektrisches Leitvermögen: COPPADORO, *G.* 32 I, 567.

2.6-Dibrom-3.4.5-trioxy-benzamid, Dibromgallamid $C_7H_5O_4NBr_2 = (HO)_3C_6Br_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Bromgallamid und 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] 63, 84). — Nadeln (aus Wasser) mit $3^1/_2$ H_2O. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 241—243°, wasserfrei bei 245°. Leicht löslich in kaltem Methylalkohol, schwer in Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung. — Bleibt beim Kochen mit verd. Säuren unverändert, mit Alkalien tritt Blaufärbung auf, die beim Erwärmen in Rot übergeht.

$O^3.O^4.O^5$.N-Tetraacetyl-dibromgallamid $C_{15}H_{13}O_8NBr_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6Br_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibromgallamid durch siedendes Acetanhydrid (GN., GA., *J. pr.* [2] 63, 88). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 233°.

2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure, Trimethyläthernitrogallussäure $C_{10}H_{11}O_7N = (CH_3\cdot O)_3C_6H(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Äthylesters (s. u.) (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* 29, 146). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 164°. Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Destillation im Vakuum Trimethyläthernitrogallussäuremethylester neben anderen Produkten.

2-Nitro-3.4.5-triäthoxy-benzoesäure, Triäthyläthernitrogallussäure $C_{13}H_{17}O_7N = (C_2H_5\cdot O)_3C_6H(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Triäthyläthergallussäureäthylester und Salpetersäure, gelöst in Eisessig; man verseift das erhaltene Produkt durch Kochen mit alkoh. Kali (SCHIFFER, *B.* 25, 726). — Nadeln (aus Wasser). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Beim Behandeln mit mäßig konz. Salpetersäure unter Kühlung entsteht 4.5-Dinitro-pyrogallol-triäthyläther (Bd. VI, S. 1087).

2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester, Trimethyläthernitrogallussäure-methylester $C_{11}H_{13}O_7N = (CH_3\cdot O)_3C_6H(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Zur gut gekühlten Lösung von 30 g Trimethyläthergallussäuremethylester in 120 g Essigsäureanhydrid werden 20 ccm einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure (D: 1,43) gegeben (HAMBURG, *M.* 19, 599). Durch Destillation der Trimethyläthernitrogallussäure im Vakuum, neben anderen Produkten (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* 29, 146). — Schwach gelblich gefärbte Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 67° (H.), 67—68° (unkorr.) (P., F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser und verd. Kalilauge (H.).

2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-äthylester, Trimethyläthernitrogallussäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_7N = (CH_3\cdot O)_3C_6H(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Trimethyläthergallussäureäthylester in Essigsäureanhydrid mit einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure (D: 1,43) (POLLAK, FELDSCHAREK, *M.* 29, 145). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 68—70° (unkorr.).

2.6-Dinitro-3.4.5-trioxy-benzoesäure-äthylester, Dinitrogallussäure-äthylester $C_9H_8O_9N_2 = (HO)_3C_6(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diacetyldinitrogallussäureäthylester durch Einw. von Natriumäthylat oder Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (POWER, SHEDDEN, *Soc.* **81**, 74, 75). — Gelbe Platten mit 1 H_2O, die krystallwasserhaltig bei 80—85°, wasserfrei bei 153° schmelzen. Leicht löslich in absol. Alkohol; die Lösung gibt mit $FeCl_3$ olivgrüne Färbung. — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure oder 50%iger Schwefelsäure im Einschlußrohr nicht angegriffen, durch alkoh. Kalilauge aber zerstört.

Diacetyl-dinitrogallussäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_{11}N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2(HO)C_6(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 100 g Triacetylgallussäureäthylester durch Behandlung mit einem Gemisch von 50 ccm Salpetersäure (D: 1,42), 50 ccm H_2SO_4 und 150 ccm Eisessig unter Kühlung (POWER, SHEDDEN, *Soc.* **81**, 74). — Citronengelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 165°. Löst sich langsam in absol. Alkohol, die Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine bläulichgrüne Färbung. Löst sich in Natriumcarbonatlösung unter CO_2-Entwicklung mit orangeroter Färbung.

2.6-Dinitro-3.4.5-triacetoxy-benzoesäure-äthylester, Triacetyl-dinitrogallussäure-äthylester $C_{15}H_{14}O_{12}N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Acetylierung des Diacetyldinitrogallussäureäthylesters (POWER, SHEDDEN, *Soc.* **81**, 75). — Farblose, allmählich gelb werdende Nadeln. F: 145—146°. Unlöslich in Natriumcarbonatlösung. Die alkoh. Lösung gibt beim Kochen mit $FeCl_3$ eine bläulichgrüne Färbung.

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_5$.

1. ***3.4.5-Trioxy-phenylessigsäure, 3.4.5-Trioxy-α-toluylsäure, Homogallussäure*** $C_8H_8O_5$, s. nebenst. Formel; nach diesem Schema werden auch die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Homogallussäure" abgeleiteten Namen beziffert.

α
$CH_2 \cdot CO_2H$
1, 2, 3, 4, 5, 6
HO (5), OH (3), OH (4)

3-Oxy-4.5-dimethoxy-phenylessigsäure, 3.4-Dimethyläther-homogallussäure, Iridinsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Iretol (Bd. VI, S. 1154) und Ameisensäure bei 5—6-stdg. Erhitzen von 15 g Irigenin (Syst. No. 4776) mit 30 g Wasser und 90 g Kalilauge (D: 1,33) auf 100° in einer mit Wasserstoff angefüllten, verschlossenen Flasche; man säuert nach dem Erkalten sofort mit einem Gemisch aus 30 g H_2SO_4 und 60 g Wasser an und schüttelt die saure Lösung 10—12-mal mit Äther aus; die vereinigten Ätherauszüge verdunstet man und destilliert den Rückstand im Dampfstrom; man verdrängt darauf die Luft in der Retorte durch Wasserstoff, fügt eine siedende Barytlösung bis zur alkal. Reaktion hinzu und fällt überschüssigen Baryt durch CO_2; das Filtrat vom $BaCO_3$ schüttelt man mit Äther, wodurch Iretol entfernt wird; die wäßr. Lösung zersetzt man durch H_2SO_4 und dampft das Filtrat vom $BaSO_4$ ein (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2015). — Prismen (aus Benzol). F: 118°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Iridol (Bd. VI, S. 1112). — $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2 + 5H_2O$. Krystalle.

3.4.5-Trimethoxy-phenylessigsäure, Trimethylätherhomogallussäure, Methylätheriridinsäure $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Trimethylätherhomogallussäuremethylester (S. 493) entsteht beim Erhitzen von Iridinsäure mit CH_3I und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung; man verseift denselben durch Alkali (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2018). Durch Stehenlassen einer natronalkalischen Lösung der 3.4.5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure (Syst. No. 1454) mit H_2O_2 (MAUTHNER, *B.* **41**, 3665; vgl. M., *A.* **370**, 375). Man behandelt Elemicin (Bd. VI, S. 1131) in Benzol unter Zusatz von etwas Wasser mit Ozon und zersetzt die entstandenen Ozonide durch Wasserdampf (SEMMLER, *B.* **41**, 1919). — Blättchen. F: 120° (DE L., T.), 119—120° (M.; S.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (DE L., T.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Trimethyläthergallussäure (S. 481) (DE L., T.). — $AgC_{11}H_{13}O_5$. Nadeln (aus Alkohol) (DE L., T.).

3.4-Dimethoxy-5-acetoxy-phenylessigsäure, Acetyliridinsäure $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Iridinsäure mit Acetylchlorid (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2017). — F: 125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin.

3.4-Dimethoxy-5-benzoyloxy-phenylessigsäure, Benzoyliridinsäure $C_{17}H_{16}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln einer alkal. Lösung von Iridinsäure mit Benzoylchlorid (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2017). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

3-Oxy-4.5-dimethoxy-phenylessigsäure-methylester, 3.4-Dimethylätherhomogallussäure-methylester, Iridinsäuremethylester $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Iridinsäure (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2017). — Zähes Öl. Siedet oberhalb 360°.

3.4.5-Trimethoxy-phenylessigsäure-methylester, Trimethylätherhomogallussäure-methylester, Methylätheriridinsäure-methylester $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Veresterung von Trimethylätherhomogallussäure in Methylalkohol (SEMMLER, *B.* **41**, 1919). — Kp_{10}: 172—182°. $D^{2?}$: 1,153.

3-Oxy-4.5-dimethoxy-phenylessigsäure-äthylester, 3.4-Dimethyläther-homogallussäure-äthylester, Iridinsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Iridinsäure (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2017). — Öl. Zersetzt sich beim Destillieren unter normalem Druck.

2.6-Dibrom-3.4.5-trimethoxy-phenylessigsäure, Trimethylätherdibromhomogallussäure, Methyläther-eso-dibrom-iridinsäure $C_{11}H_{12}O_5Br_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6Br_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eingießen einer Lösung von Trimethylätherhomogallussäure in verd. Essigsäure in überschüssiges Bromwasser (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2023). — Krystalle. F: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) zunächst Trimethylätherdibromgallussäure (S. 490).

2. ***2.4.α-Trioxy-phenylessigsäure, 2.4-Dioxy-phenylglykolsäure, 2.4.α-Trioxy-α-toluylsäure, 2.4-Dioxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH(OH)·CO₂H / OH / OH [Strukturformel]

α-Oxy-2.4-diäthoxy-phenylessigsäure, 2.4-Diäthoxy-mandelsäure $C_{12}H_{16}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der 2.4-Diäthoxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1432) mit Natriumamalgam (GREGOR, *M.* **16**, 624). — F: 115°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — $AgC_{12}H_{15}O_5$.

3. ***2.5.α-Trioxy-phenylessigsäure, 2.5-Dioxy-phenylglykolsäure, 2.5.α-Trioxy-α-toluylsäure, 2.5-Dioxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dioxy-phenylglyoxylsäure und Natriumamalgam (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 394). — Krystalle. F: 143° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol, Ligroin und ähnlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit einer Lösung von OsO_4 rötliche, dann schwarze Färbung; mit $FeCl_3$ geben die Lösungen der 2.5-Dioxymandelsäure rein blaue Färbungen.

CH(OH)·CO₂H / OH / HO [Strukturformel]

4. ***3.4.α-Trioxy-phenylessigsäure, 3.4-Dioxy-phenylglykolsäure, 3.4.α-Trioxy-α-toluylsäure, 3.4-Dioxy-mandelsäure*** $C_8H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Carbonyldioxyphenylchloressigsäure $OC{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2895) in wäßr. Aceton beim Erwärmen mit gepulvertem Marmor (BARGER, EWINS, *Soc.* **95**, 557). — Weißes amorphes Pulver (aus Alkohol durch Benzol). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther, Essigester, unlöslich in siedendem Benzol, Xylol. — Die wäßr. Lösung wird durch Luft und Licht dunkel. Reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort. — Gibt mit $FeCl_3$ intensive Grünfärbung.

CH(OH)·CO₂H / OH / OH [Strukturformel]

α-Oxy-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure, 3.4-Dimethoxy-mandelsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1432) in Wasser durch Natriumamalgam unter Neutralisieren des freien Alkalis durch Schwefelsäure (VANZETTI, *R. A. L.* [5] **12** II, 633). — Blättchen (aus Benzol). F: 105°. Sehr leicht löslich in Wasser und Äther. — Verharzt am Lichte unter Bildung von Veratrumaldehyd. — Kupfersalz. Grün. Unlöslich in siedendem Wasser. — $AgC_{10}H_{11}O_5$. Krystalle (aus warmem Wasser). — Bariumsalz. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — Bleisalz. Unlöslich in warmem Wasser.

3.4.α-Trioxy-phenylessigsäure-äthylester, 3.4-Dioxy-mandelsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 3.4-Carbonyldioxy-phenylchloressigsäure-äthylester in wäßr. Aceton mit Marmorpulver (BARGER, EWINS, *Soc.* **95**, 558). — Krystalle (aus Xylol). F: 152—153°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Xylol.

3.4.α-Trioxy-phenylessigsäure-nitril, 3.4-Dioxy-mandelsäure-nitril, Protocatechualdehyd-cyanhydrin $C_8H_7O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Man stellt die Disulfitverbindung des Protocatechualdehyds dar und setzt sie mit Kaliumcyanid um, oder man läßt Blausäure auf Protocatechualdehyd bei Gegenwart einer Spur Kaliumcarbonat einwirken (Höchster Farbwerke, D. R. P. 193634; *C.* **1908** I, 430). — Krystalle. F: 100—105°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Spaltet leicht Blausäure ab.

α-Oxy-3.4-dimethoxy-phenylessigsäure-nitril, 3.4-Dimethoxy-mandelsäure-nitril, Veratrumaldehyd-cyanhydrin $C_{10}H_{11}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$. *B.* Man stellt die Natriumdisulfitverbindung des Veratrumaldehyds dar und setzt sie mit Kaliumcyanid in Wasser um (Pictet, Gams, *B.* **42**, 2949). — Krystallinisch. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) Homoprotocatechusäure (S. 409).

5. ***3.4.2¹-Trioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.4-Dioxy-2-oxymethyl-benzoesäure, 3.4.2¹-Trioxy-o-toluylsäure*** [1]) $C_8H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO₂H / CH₂·OH / OH / OH (Formel)

3.4-Dimethoxy-2-oxymethyl-benzoesäure, Pseudomekoninsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von Pseudomekonin (Syst. No. 2531) in Alkalien und Versetzen der Lösung mit Säure (Perkin, *Soc.* **57**, 1073). — Nadeln. Viel löslicher als Pseudomekonin. — Geht schon beim Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Wasser in das Pseudomekonin über. — $AgC_{10}H_{11}O_5$. Nadeln (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

6. ***5.6.2¹-Trioxy-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-2-oxymethyl-benzoesäure, 5.6.2¹-Trioxy-o-toluylsäure*** [1]) $C_8H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO₂H / HO / CH₂·OH / HO (Formel)

5.6-Dimethoxy-2-oxymethyl-benzoesäure, Mekoninsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhält das mekoninsaure Barium beim Auflösen von Mekonin (Syst. No. 2531) in Barytwasser (Hessert, *B.* **11**, 240). Die freie Säure existiert nicht, sondern zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Mekonin (Perkin, *Soc.* **57**, 1073). — $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2$. Nädelchen (Prinz, *J. pr.* [2] **24**, 373). Leicht löslich in Wasser (H.).

7. ***2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzoesäure, 2.4.6-Trioxy-m-toluylsäure*** [2]), ***4-Methyl-phloroglucin-carbonsäure-(2)*** $C_8H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Methyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1109) und $KHCO_3$ bei 70° (Schreier, Wenzel, *M.* **25**, 312). — F: 177° (Sch., W., *M.* **25**, 314). — Gibt mit Brom in Chloroform und Methylalkohol 5-Brom-2.4.6-trioxy-3-methyl-benzoesäure (S. 495) und 3.5-Dibrom-2.4.6-trioxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1111) (Sch., W.). Bei der Behandlung des Silbersalzes mit CH_3I entsteht neben dem 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzoesäure-methylester etwas 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (Herzig, Wenzel, Graetz, *M.* **23**, 105). 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzoesäure gibt beim Erwärmen mit Salicylaldehyd und konz. Salzsäure unter CO_2-Abspaltung 1-Oxy-2 oder 4-methyl-fluoron (s. nebenstehende Formeln) (Syst. No. 2514) (Sch., W.).

CO₂H / HO / OH / CH₃ / OH (Formel)

(Formeln: OH, CH₃·, O:, CH, O — oder — OH, O:, CH, O, CH₃)

2.6-Dioxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)_2C_6H(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 5 g 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzoesäure mit 1,5 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol und 25 g Methyljodid (Herzig, Wenzel, *M.* **23**, 110). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 147° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von CO_2 2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1110).

2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzoesäure-methylester $C_9H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzoesäure durch allmähliches Zugeben von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Diazomethan in Äther (Herzig, Wenzel, Graetz, *M.* **23**, 99). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 144—145°.

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

[2]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

2.6-Dioxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzoesäure-methylester durch längere Einwirkung ätherischer Diazomethanlösung (HERZIG, WENZEL, GRAETZ, *M.* **23**, 100). Aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure, Natriummethylat und CH_3I in siedendem Methylalkohol (HERZIG, WENZEL, *M.* **23**, 113). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133°; schwer löslich in Alkohol (H., W., G.).

4-Methoxy-2.6-diacetoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2(CH_3\cdot O)C_6H(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, WENZEL, GRAETZ, *M.* **23**, 101). — Krystalle (aus Alkohol). F: 75—77°.

2.4.6-Triacetoxy-3-methyl-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzoesäure-methylester durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., W., G.). — Krystalle (aus Benzol). F: 103—104°.

5-Brom-2.4.6-trioxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Brom-2.4.6-trioxy-m-toluylsäure $C_8H_7O_5Br = (HO)_3C_6Br(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzoesäure und Brom in Methylalkohol-Chloroform, neben 3.5-Dibrom-2.4.6-trioxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1111) (SCHREIER, WENZEL, *M.* **25**, 314). — Nadeln mit 1 H_2O. Schmilzt wasserhaltig bei 149°. Wird im Vakuum wasserfrei. Schmilzt krystallwasserfrei bei 159—161°. Gibt mit Eisenchlorid Blaufärbung. — Beim Kochen mit Wasser spaltet sich CO_2 ab.

3. Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_5$.

1. ***β-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-propionsäure, 2.4.5-Trioxy-hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; OH; HO; OH (Strukturformel)

β-[2.4.5-Triäthoxy-phenyl]-propionsäure $C_{15}H_{22}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren 2.4.5-Triäthoxy-zimtsäuren (S. 507) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (WILL, *B.* **16**, 2111). — Blättchen (aus Alkohol). F: 77°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2. ***α-Oxy-β-[2.5-dioxy-phenyl]-propionsäure, β-[2.5-Dioxy-phenyl]-milchsäure, 2.5-Dioxy-benzylglykolsäure, 2.5.α-Trioxy-hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Lacton der 2.5-Dioxy-phenylbrenztraubensäure (Syst. No. 2532) und Natriumamalgam (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 386). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 87°; schwer löslich in Äther, sehr leicht in Wasser; die wäßr. Lösung wird bei Zusatz von Alkali an der Luft dunkel (N., F.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte (N., F.). — Gebt im Organismus des Alkaptonurikers teilweise in Homogentisinsäure (S. 407) über (N., *Dt. Arch. f. klin. Med.* **95**, 250, 256).

$CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$; OH; HO (Strukturformel)

3. ***1-Methyl-cyclohexadien-(4.6)-ol-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** bezw. ***1-Methyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_9H_{10}O_5 =$ $HC{<}\begin{matrix}C(OH)=C(CO_2H)\\C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}{>}CH_2$ bezw. $HC{<}\begin{matrix}CO\text{---}CH(CO_2H)\\C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}{>}CH_2$ s. Syst. No. 1332.

4. ***2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2.4.6-Trioxy-symm.-m-xylylsäure***[1], ***4.6-Dimethyl-phloroglucin-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1116) mit $KHCO_3$ auf dem Wasserbade (BOEHM, *A.* **302**, 174, 182). — Nadeln. F: 159—160° (CO_2-Entwicklung).

CO_2H; HO; OH; CH_3; CH_3; OH (Strukturformel)

2.6-Dioxy-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der 2.6-Dioxy-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (S. 496) entsteht aus 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester durch Diazomethan in Äther; man verseift mit wäßrig-alkoholischem Kali (HERZIG, WENZEL, GRAETZ, *M.* **23**, 102, 103). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 156—157°. — Durch Kochen mit Wasser entsteht 4.6-Dioxy-2-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 1116).

---

[1]) Bezifferung der symm. m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der 2-Oxy-4.6-dimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (s. u.) entsteht neben 2.4.6-Trimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (s. u.) und Methylfilicinsäure-monomethyläther (Bd. VIII, S. 229), wenn man 20 g 2.6-Dioxy-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (s. u.) in Methylalkohol mit 4 g Natrium enthaltendem methylalkoholischem Natriummethylat und 40 g Methyljodid bis zum Eintreten der neutralen Reaktion erhitzt; die nach dem Abdestillieren des Methylalkohols und des Methyljodids zurückbleibende Flüssigkeit versetzt man mit kaltem alkoh. Kali, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus, der den Ester der Trimethoxysäure aufnimmt; in die von der ätherischen Lösung abgetrennte alkal. Lösung leitet man CO_2 ein, bis sie mit Phenolphthalein keine Reaktion zeigt, hierbei scheidet sich der Methylester der Oxydimethoxysäure ab; man verseift diesen durch Kochen mit methylalkoholischem Kali (Herzig, Wenzel, Eisenstein, *M.* **24**, 106, 109, 114). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 125°.

2.4.6-Trimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des 2.4.6-Trimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylesters (s. u.) mit methylalkoholischem Kali (Herzig, Wenzel, Eisenstein, *M.* **24**, 107). — Nadeln (aus Wasser). F: 125—126°. Löslich in heißem Wasser ohne CO_2-Abspaltung. — Sehr beständig, erst bei der Destillation im Vakuum bei 190—200° erfolgt CO_2-Abspaltung unter teilweisem Übergang in 2.4.6-Trimethoxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 1116).

2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester $C_{10}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch kurze Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Phloroglucin-carbonsäure-(2) (S. 468) in der Kälte neben freier Phloroglucin-carbonsäure-(2) und deren Methylester (Herzig, Wenzel, Altmann, *M.* **22**, 219). Aus 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (S. 495) durch etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Diazomethan in Äther (H., W., Graetz, *M.* **23**, 101). Durch Kochen des Silbersalzes der 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure mit Methyljodid (H., W., G., *M.* **23**, 106). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Methylalkohol). Die krystallwasserhaltigen Nadeln werden bei 100° krystallwasserfrei (H., W., A.). F: 138—140° (H., W., A.), 141° (H., W., G., *M.* **23**, 107). Löslich in Äther, Chloroform, CCl_4 (H., W., A.). — Bei der Verseifung mit Kalilauge entsteht unter Abspaltung von CO_2 2.4-Dimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1116) (H., W., A.). Läßt sich mit Alkohol und Salzsäure nicht alkylieren (H., W., G.).

2.6-Dioxy-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester beim Stehen mit Diazomethan in Äther (Herzig, Wenzel, Graetz, *M.* **23**, 102). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 96—98° (H., W., G.). — Liefert mit Methyljodid und Natriummethylat 2-Oxy-4.6-dimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (s. u.), 2.4.6-Trimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (s. u.), den Monomethyläther der Methylfilicinsäure (Bd. VIII, S. 229) und ein nicht krystallisierendes Öl (H., W., Eisenstein, *M.* **24**, 106).

2-Oxy-4.6-dimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. im Artikel 2-Oxy-4.6-dimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 50—51° (Herzig, Wenzel, Eisenstein, *M.* **24**, 113).

2.4.6-Trimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester $C_{13}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. im Artikel 2-Oxy-4.6-dimethoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure. — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 49—50°; Kp_{15}: 178—180° (Herzig, Wenzel, Eisenstein, *M.* **24**, 106).

2.4- oder 2.6-Dioxy-6- oder 4-acetoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(HO)_2C_6(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von $^1/_2$ g 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (s. o.) mit 10 g Essigsäureanhydrid (Herzig, Wenzel, Altmann, *M.* **22**, 226). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 98—101°.

2.4.6-Triacetoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester $C_{16}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Behandeln von $^1/_2$ g 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzoesäure-methylester (s. o.) mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid (H., W., A., *M.* **22**, 226). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 124—126°.

4. α.β.γ-Trioxy-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, α.β.γ-Trioxy-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Brom-α-oxy-γ-phenyl-butyrolacton mit Barytwasser (E. Fischer, Stewart, *B.* **25**, 2557). — Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung in das Lacton $C_6H_5\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)$ / O———CO (Syst. No. 2531) über (E. F., St.). — $AgC_{10}H_{11}O_5$. Glänzende Prismen oder Tafeln (aus Wasser) (E. F., St.). — $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln (Kopisch, *B.* **27**, 3109).

5. $\alpha.\beta.\gamma$**-Trioxy-**δ**-phenyl-butan-**α**-carbonsäure,** $\alpha.\beta.\gamma$**-Trioxy-**δ**-phenyl-n-valeriansäure** $C_{11}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht, wenn man das bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf Phenylangelicalacton $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH:CH\\ \quad\quad\quad\quad O\text{———}CO\end{array}$ (Syst. No. 2464) erhältliche $\alpha.\beta$-Dioxy-γ-benzyl-butyrolacton $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot OH\\ \quad\quad\quad\quad O\text{————}CO\end{array}$ (Syst. No. 2531) mit Barytwasser kocht (THIELE, WEDEMANN, *A.* **347**, 136). — Die freie Säure ist nicht beständig. Bei der Zerlegung der Salze mit verd. Salzsäure wird das $\alpha.\beta$-Dioxy-γ-benzyl-butyrolacton erhalten. — $AgC_{11}H_{13}O_5$. Amorpher Niederschlag. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren oder am Licht. — Bariumsalz. Blättchen.

6. Derivat einer **Oxy-carbonsäure** $C_{12}H_{16}O_5 = HO\cdot C_{10}H_{13}(CO_2H)_2$ **von unbekannter Konstitution.**

Methylväthersäure, Panicolsäure $C_{13}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_{13}(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation des Panicols $C_{12}H_{17}\cdot O\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 553) mit CrO_3 in Eisessig (KASSNER, *Ar.* **226**, 1010; *B.* **22** Ref., 506). — Warzige Krystalle oder Täfelchen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in Wasser. — Verliert beim Erhitzen auf 140° Wasser und geht in das Anhydrid $C_{13}H_{16}O_4$ (Syst. No. 2531) über. — $Ag_2C_{13}H_{16}O_5$.

7. 1-Methoäthyl-cyclohexadien-(2.6)-ol-(5)-di-[α-propionsäure]-(2.4), Photosantonsäure $C_{15}H_{22}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot C\begin{array}{l}\nearrow CH\text{————————}CH(OH)\searrow\\ \searrow C[CH(CH_3)(CO_2H)]:CH\nearrow\end{array}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, VENDITTI, *G.* **32** I, 292. — *B.* Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf eine Lösung von 1 kg Santonin (Syst. No. 2479) in 52 Litern Essigsäure (D: 1,054), neben Isophotosantonsäure $HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C\begin{array}{l}\nearrow CH\text{————}CH(OH)\searrow\\ \searrow C[CH(CH_3)\cdot CHO]:CH\nearrow\end{array}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1429), Diacetylisophotosantonsäure und dem Acetat des Lactons der Isophotosantonsäure (Syst. No. 2531) (CANNIZZARO, FABRIS, *R. A. L.* [4] **2** I, 448; *B.* **19**, 2260; FR., VE., *G.* **32** I, 297; vgl. VILLAVECCHIA, *R. A. L.* [4] **1**, 721; *B.* **18**, 2859). Entsteht auch bei der Einw. des Sonnenlichtes auf eine 1 Mol.-Gew. KOH enthaltende Lösung von 1 Mol.-Gew. Santonin (FR., MAGGI, *G.* **33** II, 75; vgl. SESTINI, *G.* **6**, 359). Durch Verseifen von Photosantonin (Syst. No. 2619) mit Natronlauge oder Barytwasser (SE., *G.* **6**, 360; vgl. VI., *R. A. L.* [4] **1**, 724; *B.* **18**, 2861, 2862). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (STRÜVER, *G.* **6**, 351; *Z. Kr.* **2**, 615; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 476). Zersetzt sich bei 100° unter Verlust von 1 Mol. H_2O und Bildung des Lactons $C_{15}H_{20}O_4$ (Syst. No. 2619) (VI., *R. A. L.* [4] **1**, 724; *B.* **18**, 2859, 2860). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (SE., *G.* **6**, 361). $[\alpha]_D^{20}$: —125,2° (in Alkohol [D^{20}: 0,7919]; c = 4,774), —119,3° (in Chloroform [D^{20}: 1,4909]; c = 1,259) (NASINI, *G.* **13**, 378). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in einem Strome von CO_2 oder Wasserstoff (SE., DANESI, *G.* **12**, 83) oder beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (CAN., FA., *R. A. L.* [4] **2** I, 451; *B.* **19**, 2262) in CO_2, H_2O und Pyrophotosantonsäure (Bd. IX, S. 571). Bei der Destillation mit Bariumhydroxyd im Vakuum entsteht 1.5-Diäthyl-2-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 452) (SE., DA.). Verhalten gegen Kalilauge unter Einw. des Sonnenlichtes: FR., MAGGI, *G.* **33** II, 71. Durch Einw. von Alkohol und trocknem Chlorwasserstoff entstehen die Diäthylester von aktiver und inaktiver Dehydrophotosantonsäure (Bd. IX, S. 890) (CAN., GUCCI, *G.* **23** I, 289). Beim Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure wird Photosantonin erhalten; dieses entsteht auch aus photosantonsaurem Silber und Äthyljodid (VI., *R. A. L.* [4] **1**, 724; *B.* **18**, 2862). — $(NH_4)_2C_{15}H_{20}O_5 + 6\,H_2O$. Krystallinische Krusten (SE., *G.* **9**, 302; *J.* **1879**, 664). — $Ag_2C_{15}H_{20}O_5$ (bei 100°) (VI., *R. A. L.* [4] **1**, 723; *B.* **18**, 2860). — $Ca(C_{15}H_{21}O_5)_2 + 2\,H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem (SE., *G.* **6**, 363). — $CaC_{15}H_{20}O_5 + xH_2O$. Flocken. In Wasser sehr löslich, nicht in Alkohol. Reagiert alkalisch (SE., *G.* **6**, 362). — $BaC_{15}H_{20}O_5$ (bei 100—105°). Beim Erhitzen über 105° tritt Gelbfärbung ein (VI., *R. A. L.* [4] **1**, 722; *B.* **18**, 2860).

8. Hydroalantsäurecarbonsäure, Hydroalantolsäurecarbonsäure $C_{16}H_{24}O_5 = HO\cdot C_{14}H_{21}(CO_2H)_2$. *B.* Man führt das aus der Wurzel von Inula Helenium durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene Lacton (Alantolacton $C_{15}H_{20}O_2$; Syst. No. 2463)

durch Kochen mit Kaliumcyanid in wäßr.-alkoh. Lösung in das Hydroalantolactoncarbonsäurenitril $C_{15}H_{21}O_2 \cdot CN$ (Syst. No. 2619) über, verseift das Nitril durch Kochen mit wäßr.-alkoh. Kali zu der Hydroalantolactoncarbonsäure $C_{15}H_{21}O_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619) und stellt aus dieser durch Erwärmen mit einem Überschuß von Kalilauge das Dikaliumsalz der Hydroalantolsäurecarbonsäure dar (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 362). — Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen sehr schnell in die Hydroalantolactoncarbonsäure übergeht. — $CaC_{16}H_{22}O_5$. Pulveriger Niederschlag. — $BaC_{16}H_{22}O_5$. Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser. — $PbC_{16}H_{22}O_5$. Pulveriger Niederschlag.

Mononitril $C_{16}H_{23}O_3N = HO \cdot C_{14}H_{21}(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Hydroalantolactoncarbonsäurenitril (Syst. No. 2619) in 1 Mol.-Gew. Natronlauge (BR., K., *A.* **293**, 356). — Die freie Säure zerfällt rasch in Wasser und Hydroalantolactoncarbonsäurenitril. — $AgC_{16}H_{22}O_3N$. Amorpher Niederschlag. — $Ca(C_{16}H_{22}O_3N)_2$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). — $Ba(C_{16}H_{22}O_3N)_2$. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

9. Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5 = (HO)_3C_{23}H_{36} \cdot CO_2H$ s. Syst. No. 4866.

10. Oxy-carbonsäure $C_{27}H_{46}O_5 = (HO)C_{25}H_{43}(CO_2H)_2$ s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_5$.

1. ***3-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3-Oxy-phthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-phthalsäure-diäthylester (s. u.) durch konz. Kalilauge (MILLER, *A.* **208**, 247). Aus 3-Methoxy-phthalsäure (s. u.) beim Schmelzen mit Kali (MOSCHNER, *B.* **33**, 742; BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 111). Durch Diazotieren von 3-Amino-phthalsäure (Syst. No. 1908) in schwefelsaurer Lösung und Aufkochen des Reaktionsproduktes (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **19**, 167; **20**, 937). Beim Schmelzen des sauren Kaliumsalzes von Phthalsäuresulfinid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4330) mit Kali (REMSEN, STOKES, *Am.* **6**, 282). Bei der Oxydation von α-Naphthylacetat (Bd. VI, S. 608) mit CrO_3 und Essigsäure (MILLER, *A.* **208**, 247; vgl. MI., *B.* 14, 1600). Durch Oxydation von Juglon (Bd. VIII, S. 308) mit alkal. Wasserstoffsuperoxyd (BER., SE., *B.* **20**, 937). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf gegen 150° unter Bildung des Anhydrids (Syst. No. 2532) (RE., ST.; BEN., RO., W.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (MI.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschrot gefärbt (MI.). — Gibt mit Resorcin ein Oxyfluorescein (BEN., RO., W.). — $KC_8H_5O_5$. Nadeln (BER., SE., *B.* **20**, 937). — $Ag_2C_8H_4O_5$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (MI.; RE., ST.). — Bariumsalz. Undeutlich krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (BER., SE., *B.* **19**, 167).

CO_2H; CO_2H; OH

CO_2H; CO; SO_2; NK

3-Methoxy-phthalsäure $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 3-Methoxy-1.2-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 480) mit Kaliumpermanganat (MOSCHNER, *B.* **33**, 742). Aus 6-Methoxy-phthalonsäure (Syst. No. 1455) in verd. Schwefelsäure durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei 0° (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 110). Aus [3-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2532) durch Lösen in heißem Wasser (B., R., W.). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 173—174° (unter Anhydridbildung); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B., R., W.).

3-Methoxy-phthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus [3-Oxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2532), Natriummethylat und Methyljodid (ONNERTZ, *B.* **34**, 3747). — Nädelchen (aus Wasser). F: 71°.

3-Oxy-phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Amino-phthalsäure-diäthylester (Syst. No. 1908) durch Ersatz von NH_2 durch OH auf dem Wege der Diazotierung (MILLER, *A.* **208**, 247). — Nicht destillierbares Öl.

x.x-Dinitro-3-oxy-phthalsäure, Juglonsäure $C_8H_4O_9N_2 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6—10-stdg. Kochen von 10 g Juglon (Bd. VIII, S. 308) mit 200 g Salpetersäure (D: 1,15) (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **18**, 210). Beim Kochen von 3-Oxy-phthalsäure mit verd. Salpetersäure (B., S., *B.* **19**, 167). — Scheidet sich aus der Lösung in Wasser, Alkohol oder

Äther sirupförmig ab. Kleine Kryställchen (aus Petroläther). Schwer löslich in Petroläther, ungemein löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $(NH_4)_2C_8H_2O_9N_2$. Rotgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $KC_8H_3O_9N_2 + 1(?)H_2O$. Krystallisiert unverändert aus verd. Schwefelsäure (1:5). Verpufft beim Erhitzen.

2. ***4-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4-Oxy-phthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 18—20-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Methoxy-phthalsäure (s. u.) mit 30 Tln. Salzsäure (D: 1,1) und 30 Tln. Wasser im geschlossenen Rohr auf ca. 160° (SCHALL, *B.* **12**, 833). Durch einige Sekunden andauerndes Schmelzen von 4-Methoxy-phthalsäure mit Ätzkali (SCH.; MOSCHNER, *B.* **33**, 741). Der 4-Oxy-phthalsäure-diäthylester entsteht, wenn man 4-Amino-phthalsäure-diäthylester in verd. Schwefelsäure mit etwas weniger als der berechneten Menge $NaNO_2$ diazotiert und die Diazolösung auf 60° und schließlich auf 100° erwärmt; den hierbei sich abscheidenden Diäthylester der 4-Oxy-phthalsäure verseift man durch Kochen mit konz. Kalilauge (BAEYER, *B.* **10**, 1079; MILLER, *B.* **11**, 1192; *A.* **208**, 237). Man neutralisiert Phthalsäure-sulfonsäure-(4) mit Natronlauge und erhitzt $2^1/_2$ Stdn. mit der $2^1/_2$-fachen Menge Natron auf 175° (GRAEBE, *B.* **18**, 1130; RÉE, *A.* **233**, 232). Man führt 2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(4) oder 2-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(5) in alkalischer Lösung mittels $KMnO_4$ in Phthalsäure-sulfamid-(4) über; dieses liefert beim Schmelzen mit Kali 4-Oxy-phthalsäure (JACOBSEN, *B.* **14**, 42). Durch längeres Schmelzen des Natriumsalzes der Hydrinden-sulfonsäure-(5) mit KOH (MO., *B.* **33**, 743). — *Darst.* Man erhitzt 300 g Phthalsäureanhydrid mit 500 g rauchender Schwefelsäure (73% SO_3) im Autoklaven 2—3 Stdn. auf 200°, läßt erkalten, gießt das sirupöse Reaktionsprodukt in Wasser und neutralisiert mit Kalkmilch; man zieht die Calciumsalze mit heißem Wasser aus, führt das in Lösung gegangene Calciumsalz in das Natriumsalz über und dampft die Lösung des letzteren bis zur beginnenden Krystallisation ein. Wenn sich das Natriumsalz der Sulfophthalsäure auszuscheiden beginnt, trägt man 1200 g gepulvertes Natriumhydroxyd ein und erhitzt 3 Stdn. auf 175—180°; die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Salzsäure angesäuert (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 100). — Krystalle (aus Wasser). Reine (keine 3-Oxy-benzoesäure enthaltende) 4-Oxy-phthalsäure schmilzt bei 204—205° unter Anhydridbildung (BE., WEI.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol und Petroläther (BE., WEI.). Zur elektrischen Leitfähigkeit vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 324. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotgelbe Färbung (BAE.; MI.). — Wird von Natriumamalgam leicht reduziert (BAE.). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,10) auf 180° quantitativ in CO_2 und 3-Oxy-benzoesäure (RÉE). Veresterung: WEGSCHEIDER, PIESEN, *M.* **23**, 357, 393; WE., GEHRINGER, *M.* **29**, 528. Erhitzt man die Säure mit etwas Resorcin kurze Zeit auf 200°, so entsteht eine gelbrote Schmelze von Oxyfluorescein, die sich in Wasser wenig mit grüngelber Fluorescenz löst; die Lösung der Schmelze in Kali ist dunkelgelbrot und gibt mit Säuren einen gelben Niederschlag (empfindliche Reaktion) (BAE.; vgl. auch SCH.; MO.). Verwendung der Alkyläthersäuren der 4-Oxy-phthalsäure zur Darst. von Fluorescein- und Rhodamin-Farbstoffen: FRITSCH, D. R. P. 91604; *Frdl.* **4**, 250. — $KC_8H_5O_5 + H_2O$. Verliert bei 140° das Krystallwasser (WEG., PIE., *M.* **23**, 402). — $Ag_2C_8H_4O_5$. Nadeln. Etwas löslich in Wasser (BAE.).

4-Methoxy-phthalsäure $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-phthalsäure-dimethylester (S. 500) durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 103). Bei der Oxydation der 4-Methoxy-2-methyl-benzoesäure (S. 214) (SCHALL, *B.* **12**, 829) oder der 5-Methoxy-2-methyl-benzoesäure (S. 215) (JACOBSEN, *B.* **16**, 1964; vgl. BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1883) mit $KMnO_4$ in schwach alkalischer Lösung. Bei der Oxydation von 4-Methoxy-1.2-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 481) mit der berechneten Menge $KMnO_4$ (MOSCHNER, *B.* **33**, 743). Aus 4-Methoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1403) durch Oxydation mit überschüssigem H_2O_2 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). Man löst 1 Mol.-Gew. 6-Methoxy-phthalid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 <^{CO}_{CH_2}> O$ (Syst. No. 2510) in ca. 10%iger Alkalilauge (etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Alkali) unter Erwärmen, versetzt allmählich mit etwas überschüssiger 3%iger $KMnO_4$-Lösung und läßt etwa 24 Stdn. stehen (FRITSCH, *A.* **296**, 357). Durch $1^1/_2$-tägiges Erwärmen von 5-Methoxy-hydrinden (Bd. VI, S. 575) mit 5%iger Salpetersäure (MO., *B.* **33**, 741). Durch Oxydation des Thebaolchinons (Bd. VIII, S. 519) mit $KMnO_4$ in schwach schwefelsaurer Lösung (FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1392; vgl. auch PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4401). — Krystalle. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 160° (J.), 164° (FRI.), 167° (EIJ.), 168—170° bei schnellem Erhitzen (FREU., GÖ.), 170° bei langsamem, 178° bei schnellem Erhitzen (BEN., W.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (Trennung von der weniger löslichen 5-Methoxy-2-methyl-benzoesäure) (J.); sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Chloroform und Benzol (SCH.; J.). Gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung (SCH.; J.). Das Ammoniumsalz wird durch $BaCl_2$, $AgNO_3$

und Bleizucker, aber nicht durch $CuSO_4$ gefällt (SCH.; J.). — Verhalten gegen schmelzendes Kali: SCH., *B.* **12**, 832; J., *B.* **16**, 1965; Mo., *B.* **33**, 741[1]). — $Ag_2C_9H_6O_5$. Weiße Blättchen (FREU., Gö.). Schwer löslich in heißem Wasser (SCH.).

4-Äthoxy-phthalsäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* 4-Äthoxy-phthalsäure-dimethylester entsteht aus 4-Oxy-phthalsäure-dimethylester mit Äthyljodid und alkoh. Kali (FRITSCH, *A.* **266**, 25). 4-Äthoxy-phthalsäure-diäthylester entsteht durch Behandlung von 4-Oxy-phthalsäure-diäthylester mit Natriumäthylat und Äthyljodid; man verseift mit alkoh. Natronlauge (ONNERTZ, *B.* **34**, 3736). Aus 4-Äthoxy-phthalsäure-methylimid (Syst. No. 3240) durch $^1/_4$-stdg. Kochen mit $33^0/_0$iger Kalilauge (FRI., *A.* **266**, 24). Aus 4-Äthoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1403) durch Oxydation mit überschüssigem H_2O_2 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). Aus 6-Äthoxy-phthalid (Syst. No. 2510) durch Lösen in Alkali und Oxydation mit $KMnO_4$ (FRI., *A.* **296**, 357). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 163° (FRI., *A.* **286**, 25; O.; EIJ.). Geht bei weiterem Erhitzen auf 220° in das Anhydrid über (FRI., *A.* **266**, 25; **296**, 358 Anm.).

4-Oxy-phthalsäure-methylester-(1) $C_9H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-phthalsäure-methylester-(1) durch Diazotieren und nachfolgendes Erwärmen der Diazoniumsalzlösung (WEGSCHEIDER, BONDI, *M.* **26**, 1066). — Gelblichweiße krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 159—160°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther (W., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,54 \times 10^{-4}$ (LUX, *M.* **26**, 1044).

4-Oxy-phthalsäure-methylester-(2) $C_9H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-phthalsäure mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (WEGSCHEIDER, PIESEN, *M.* **23**, 403). Durch Einw. von Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure auf 4-Oxy-phthalsäure (W., P., *M.* **23**, 397, 398). Durch Kochen von [4-Oxy-phthalsäure]-anhydrid mit Methylalkohol oder mit Natriummethylat in Äther (W., P., *M.* **23**, 401, 403). Durch Kochen von saurem 4-oxy-phthalsaurem Kalium mit Methyljodid in Methylalkohol (W., P., *M.* **23**, 402). Durch Halbverseifung von 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-phthalsäure-dimethylester (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. KOH in Methylalkohol (W., P., *M.* **23**, 401). — Nadeln (aus Wasser). F: 166° (W., P., *M.* **23**, 324, 397). Sehr wenig löslich in Benzol (W., P., *M.* **23**, 397). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,05 \times 10^{-4}$ (W., P., *M.* **23**, 324, 358).

4-Oxy-phthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-phthalsäure und Methylalkohol durch HCl (RÉE, *A.* **233**, 233) oder durch konz. Schwefelsäure (WEGSCHEIDER, PIESEN, *M.* **23**, 398; BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 102). — Platten (aus Wasser oder Toluol). F: 102° (R.), 104° (WEG., P., *M.* **23**, 398), 107—108° (B., WEI.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (R.), löslich in Benzol (WEG., P., *M.* **23**, 398), schwer löslich in kaltem Wasser (B., WEI.); löslich in Sodalösung (B., WEI.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 10^{-7} (?) (W., P., *M.* **23**, 325).

4-Methoxy-phthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man löst 50 g 4-Oxy-phthalsäure in Sodalösung, schüttelt mit 200 g Dimethylsulfat und erwärmt; man erhitzt dann das Produkt mit 250 ccm Methylalkohol und 160 ccm H_2SO_4 (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 102). — Öl. Erstarrt nicht bei —10°. Kp_{20}: 195—197°.

4-Äthoxy-phthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der 4-Äthoxy-phthalsäure (FRITSCH, *A.* **266**, 25). Aus 4-Oxy-phthalsäure-dimethylester, Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (FRI.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 44—45°.

4-Oxy-phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-phthalsäure-diäthylester in verd. Schwefelsäure mit etwas weniger als der berechneten Menge $NaNO_2$ und erwärmt auf 60° und schließlich auf 100° (BAEYER, *B.* **10**, 1079; MILLER, *B.* **11**, 1092). — Gelbliches, leicht bewegliches Öl.

---

[1]) Über die Kalischmelze der 4-Methoxy-phthalsäure liegen in der Literatur einander widersprechende Angaben vor: SCHALL (*B.* **12**, 832) und MOSCHNER (*B.* **33**, 741) erhielten bei der Kalischmelze aus 4-Methoxy-phthalsäure (Schmelzpunkt des Anhydrids: 93° bezw. 90°) 4-Oxy-phthalsäure (Farbreaktion mit $FeCl_3$ rötlichgelb); nach den Angaben von JACOBSEN (*B.* **16**, 1965) hingegen wurde aus einer Methoxy-phthalsäure, die nach ihrer Bildung (vgl. dazu BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1883) sowie nach dem Schmelzpunkt ihres Anhydrids, 87° [das Anhydrid der 3-Methoxy-phthalsäure (Syst. No. 2532) schmilzt bei 160—161° (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 110)] nur 4-Methoxy-phthalsäure gewesen sein kann, bei der Kalischmelze angeblich 3-Oxy-phthalsäure (Farbreaktion mit $FeCl_3$ intensiv kirschrot) erhalten.

3.5.6 - Tribrom - 4 - oxy - phthalsäure $C_8H_3O_5Br_3 = HO \cdot C_6Br_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus [3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure]-anhydrid oder aus 3.3.4.5.7-Pentabrom-6-oxy-phthalid [1]) $HO \cdot C_6Br_3 <^{CBr_2}_{CO}> O$ mit verd. Alkali (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 246). — Weiße Nadeln (aus Äther). Sintert unter 100°, erstarrt dann wieder und schmilzt bei 220°. Sehr leicht löslich in Wasser, Eisessig, Alkohol, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform. Bildet farblose Salze.

3.5.6 - Tribrom - 4 - oxy - phthalsäure - monomethylester $C_9H_5O_5Br_3 = HO \cdot C_6Br_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder **Monomethylacetal des [3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure]-anhydrids, Tribrom-3.5 oder 3.6-dioxy-3-methoxy-phthalid** [1]) $C_9H_5O_5Br_3 = HO \cdot C_6Br_3 <^{C(OH) \cdot O \cdot CH_3}_{CO}> O$. *B.* Aus [3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure]-anhydrid mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure bei kurzem Erwärmen (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 248). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, ziemlich schwer in Benzol. — Geht beim Erhitzen in das [3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure]-anhydrid über.

3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure-dimethylester $C_{10}H_7O_5Br_3 = HO \cdot C_6Br_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ oder **Dimethylacetal des [3.5.6 - Tribrom - 4 - oxy - phthalsäure] - anhydrids, Tribrom-5 oder 6 - oxy - 3.3 - dimethoxy - phthalid** [1]) $C_{10}H_7O_5Br_3 = HO \cdot C_6Br_3 <^{C(O \cdot CH_3)_2}_{CO}> O$. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure bezw. ihrem Monomethylester oder noch besser aus 3.3.4.5.7-Pentabrom-6-oxy-phthalid [1]) $HO \cdot C_6Br_3 <^{CBr_2}_{CO}> O$ durch Kochen mit Methylalkohol (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 249). — Prismen oder dicke Nadeln von rhombischem Habitus. F: 148°. Leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol. Farblos löslich in Alkalien.

Acetat $C_{12}H_9O_6Br_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_3 <^{C(O \cdot CH_3)_2}_{CO}> O$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 250). — Blättchen (aus Eisessig). F: 124°.

4-Sulfhydryl-phthalsäure, 4-Mercapto-phthalsäure $C_8H_6O_4S = HS \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem durch Einw. von Phosphorchloriden auf Phthalsäure-sulfonsäure-(4) entstehenden Sulfochlorid durch Reduktion mit Zinkstaub (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 189943; *C.* **1907** II, 2094). — Gelb, krystallinisch. F: 160—170° (unscharf). Löslich in Äther, Benzol, Aceton, Alkohol und heißem Wasser. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht löslich. — Bei der Kondensation der 4-Sulfhydryl-phthalsäure mit Chinaldin und dessen Analogen entstehen gelbe Schwefelfarbstoffe der Chinophthalonreihe.

3. ***2-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2-Oxy-isophthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* 2-Methoxy-isophthalsäure entsteht bei der Oxydation von 2-Methoxy-3-methyl-benzoesäure (S. 222) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung; man verseift die Methoxyverbindung durch Erhitzen mit verd. Salzsäure unter Druck auf 160° oder durch kurzes Schmelzen mit Kali (SCHALL, *B.* **12**, 826, 832). 2-Oxy-isophthalsäure entsteht durch 1-stdg. Verschmelzen von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 220) mit Ätzkali und Bleidioxyd bei 200—220° (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 799). Aus 2-Oxy-3-formyl-benzoesäure (Syst. No. 1402) bei gelindem Schmelzen mit KOH, sowie beim Oxydieren mit $KMnO_4$ oder mit Ag_2O (TIEMANN, REIMER, *B.* **10**, 1570). Neben viel 4-Oxy-isophthalsäure aus Salicylsäure in alkal., schwach alkoh. Lösung beim Erwärmen mit CCl_4 auf 120—130°; man löst das erhaltene Säuregemisch in Wasser unter Zusatz von so viel Ammoniak, daß eine genau neutral reagierende Lösung entsteht, fügt $BaCl_2$ hinzu und erhitzt; hierbei scheidet sich das Bariumsalz der 2-Oxy-isophthalsäure krystallinisch aus, während die Salze der 4-Oxy-isophthalsäure und der unveränderten Salicylsäure gelöst bleiben (HASSE, *B.* **10**, 2194). Die Natriumverbindung des 2-Oxy-isophthalsäure-monomethylesters (S. 502) entsteht durch Erhitzen von trocknem Natriumsalicylsäuremethylester mit CO_2 unter Druck auf 150°; man zersetzt die Natriumverbindung mit verd. Salzsäure und verseift den Ester durch Kochen mit Kalilauge oder durch Erhitzen mit Salzsäure (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 7;

CO₂H / OH / CO₂H (Strukturformel)

---

[1]) Bezifferung des Phthalids in diesem Handbuch: (Formel mit Positionen 1–7: CO, CH₂, O)

Chem. Fabrik v. HEYDEN, D. R. P. 56621; *Frdl.* **3**, 828). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei (T., R.). Schmilzt lufttrocken bei 239°, wasserfrei bei 243—244° (T., R.). Löslich in 35—40 Tln. Wasser bei 100° und in 700 Tln. bei 24° (T., R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform (T., R.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid kirschrot gefärbt (T., R.). Die wäßr. und alkoh. Lösungen fluorescieren blauviolett; die Fluorescenz verschwindet durch Zusatz von überschüssigem Alkali (T., R.). — Zerfällt beim Erhitzen zum größeren Teile in CO_2 und Salicylsäure (T., R.). — $AgNO_3$ fällt aus neutraler Lösung ein krystallinisches, in siedendem Wasser fast unlösliches Silbersalz, aus essigsaurer Lösung ein in siedendem Wasser leicht lösliches saures Salz (T., R.).

2-Methoxy-isophthalsäure $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandeln der 2-Oxy-isophthalsäure mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 800). Eine weitere Bildung s. S. 501 im Artikel 2-Oxy-isophthalsäure. — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung und Sublimation bei 216—218°; fast unlöslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Äther und in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser; gibt mit $FeCl_3$ eine gelbe Fällung (SCHALL, *B.* **12**, 828, 830). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° oder bei kurzem Schmelzen mit Kali 2-Oxy-isophthalsäure (SCH.).

2-Oxy-isophthalsäure-monomethylester $C_9H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. S. 501 im Artikel 2-Oxy-isophthalsäure. — Nadeln. F: 135° (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 8). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung fluoresciert intensiv blau und gibt mit $FeCl_3$ eine carminrote Färbung (H.). — Wird durch Kochen mit Kalilauge oder durch Erhitzen mit Salzsäure leicht verseift (H.). — $NaC_9H_7O_5 + H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser (H.).

2-Oxy-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der 2-Oxy-isophthalsäure (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 800). — F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

2-Oxy-isophthalsäure-diphenylester $C_{20}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Oxy-isophthalsäure mit Phenol unter Zusatz von Phosphoroxychlorid (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 10). — Prismen (aus Alkohol). F: 99°. — $NaC_{20}H_{13}O_5$. Hellgelbes Pulver.

5-Nitro-2-oxy-isophthalsäure $C_8H_5O_7N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus Nitromalondialdehyd (Bd. I, S. 766) und Acetondicarbonsäure (Bd. III, S. 789) in neutraler oder schwach alkal. Lösung (HILL, *Am.* **24**, 13). — Nadeln mit 1 H_2O, die gegen 194° unscharf schmelzen, da sie von 100° an Wasser verlieren. Schmelzpunkt der wasserfreien Säure: 213° bis 214°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig und heißem Wasser, schwer in Äther, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. — Mononatriumsalz. Fast farblose Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Dinatriumsalz. Schwach gelb. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Trinatriumsalz. Orangegelb. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2C_8H_3O_7N$. Gelbliche Nadeln.

4. ***4-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4-Oxy-isophthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methoxy-isophthalsäure (S. 503) durch 1-stdg. Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 135° (JACOBSEN, *B.* **11**, 899) oder durch Erhitzen mit verd. Salzsäure unter Druck (SCHALL, *B.* **12**, 833) oder durch kurzes Schmelzen mit Kali (SCHALL). Aus 4-Oxy-isophthalsäure-diäthylester (S. 504) durch 10 Minuten langes Kochen mit der 30-fachen Menge 10%iger Kalilauge (v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER, *B.* **37**, 2122). Aus 4-Amino-isophthalsäure (Syst. No. 1908) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen (LÖWENHERZ, *B.* **25**, 2796). Beim Verschmelzen der Isophthalsäure-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1586) (JACOBSEN, LÖNNIES, *B.* **13**, 1557) oder ihres sauren Kaliumsalzes (REMSEN, ILES, *Am.* **1**, 131) mit Ätzkali. Beim Verschmelzen von Isophthalsäure-sulfinid $HO_2C \cdot C_6H_3 <^{CO}_{SO_2}> NH$ (Syst. No. 4330) mit Ätzkali (I., REM., *B.* **11**, 580; JAC., *B.* **11**, 900; vgl. REM., COALE, *B.* **12**, 1437). Entsteht neben 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 227) beim Verschmelzen von 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 486) mit Ätzkali allein (JACOBSEN, *B.* **11**, 377) oder besser mit Ätzkali und Bleidioxyd bei 220° (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 798). Durch Schmelzen des Kaliumsalzes der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1522) mit Kali (JACOBSEN, *B.* **11**, 898). Bei der Oxydation von 4- sowie 6-Oxy-3-formyl-benzoesäure (Syst. No. 1402) durch $KMnO_4$ oder durch Schmelzen mit Kali (TIEMANN, REIMER, *B.* **10**, 1571, 1572). Aus 4-Oxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 1417) und konz. wäßr. Kalilauge bei 170—220° (GLASSNER, *M.* **28**, 288). Neben anderen Produkten beim Schmelzen von Benzoesäure (BARTH, SCHREDER, *M.* **3**, 799, 803; vgl. BARTH, *A.* **164**, 140) oder von 4-Oxy-benzoesäure (BARTH, *A.* **164**, 144; BARTH, SCHREDER, *M.* **3**, 805) mit Kali. Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der 4-Oxy-benzoesäure (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* **3**, 132) oder

des Calciumsalzes der Anissäure (GOLD., HER., *M.* **3**, 127, 131). Neben Oxytrimesinsäure (S. 580) beim Überleiten von CO_2 über Dinatriumsalicylat bei 370—400° (OST, *J. pr.* [2] **14**, 99). Beim Erhitzen von 4-oxy-benzoesaurem Natrium im Kohlensäurestrome oberhalb 260° neben anderen Produkten (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] **16**, 428). Die Natriumverbindung des 4-Oxy-isophthalsäure-äthylesters-(1) entsteht beim Erhitzen von trocknem Natrium-4-oxy-benzoesäure-äthylester mit CO_2 auf 160—170°; man zersetzt die Natriumverbindung durch Salzsäure und verseift den Ester mit Alkali oder Salzsäure (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 12; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 56621; *Frdl.* **3**, 828). 4-Oxy-isophthalsäure entsteht als Hauptprodukt neben wenig 2-Oxy-isophthalsäure beim Erhitzen einer alkal., schwach alkoh. Lösung von Salicylsäure mit CCl_4 auf 120—130° (HASSE, *B.* **10**, 2195). Trennung von der 2-Oxy-isophthalsäure s. bei dieser. — *Darst.* Man leitet über ein Gemisch von 3 Mol.-Gew. Phenolnatrium und 1 Mol.-Gew. Phenolkalium bei 120—160° Kohlendioxyd, steigert die Temperatur allmählich und erhitzt schließlich zuletzt 2 Stdn. lang auf 300—320°; man löst die Schmelze in nicht zu viel Wasser, fällt mit Salzsäure, erhitzt zum Sieden und filtriert die ungelöst bleibende 4-Oxy-isophthalsäure heiß ab; die Oxyisophthalsäure krystallisiert man wiederholt aus Wasser um (OST, *J. pr.* [2] **15**, 305). — Verzweigte Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 310° (korr.) (GR., KR.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (OST, *J. pr.* [2] **14**, 103). 1 Tl. Säure löst sich bei 10° in 5000 Tln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] **14**, 103), bei 24° in 3000 Tln. (T., REI.), bei 100° in 145 Tln. (T., REI.), in 158,5 Tln. (OST, *J. pr.* [2] **14**, 103), in 155—160 Tln. (J., *B.* **11**, 378). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform (OST, *J. pr.* [2] **14**, 104; J., *B.* **11**, 378; I., REM.); löslich in heißer konz. Essigsäure (v. P., BAU., OB.). Die wäßr. Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid intensiv kirschrot gefärbt (J., *B.* **11**, 378; SCHA.; BARTH, SCHR.). — 4-Oxy-isophthalsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2, Phenol und Salicylsäure (OST, *J. pr.* [2] **14**, 104). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf ca. 180° in CO_2 und Phenol gespalten (J., *B.* **11**, 380). Wird von trocknem Brom auch bei Wasserbadtemperatur nicht angegriffen, von Bromwasser in „Tribromphenolbrom" (Bd. VII, S. 146) übergeführt (BARTH, SCHR.). Das Dinatriumsalz der 4-Oxy-isophthalsäure zerfällt bei 250° in CO_2 und Phenol unter gleichzeitiger Bildung des Trinatriumsalzes; das Trinatriumsalz bleibt auch bei höherer Temperatur unverändert (OST, *J. pr.* [2] **15**, 305). Beim Erhitzen des Di- oder Trikaliumsalzes der 4-Oxy-isophthalsäure im Wasserstoffstrome auf 280—300° wird viel 4-Oxy-benzoesäure gebildet (OST, *J. pr.* [2] **15**, 306). — $Na_2C_8H_4O_5 + x\,H_2O$. Nadeln. Geht beim Liegen an der Luft unter Verlust eines Teiles des Krystallwassers in das Hydrat $Na_2C_8H_4O_5 + 2H_2O$ über, das luftbeständig ist, über Schwefelsäure im Vakuum oder beim Erhitzen auf 160° wasserfrei wird und aus dem wasserfreien Salz an feuchter Luft zurückgebildet wird (OST, *J. pr.* [2] **14**, 105; JACOBSEN, *B.* **11**, 378). — $AgC_8H_5O_5$. *B.* Aus der Lösung des neutralen NH_4-Salzes durch Hinzufügen von Essigsäure und überschüssigem $AgNO_3$ (REMSEN, ILES, *B.* **11**, 581; *Am.* **1**, 134). Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (OST, *J. pr.* [2] **14**, 107; REM., I.). — $Ag_2C_8H_4O_5$. Amorph. Fast unlöslich in Wasser (OST, *J. pr.* [2] **14**, 106; REM., I.). — $CaC_8H_4O_5$ (getrocknet). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (REM., I.). — $Ca_3(C_8H_3O_5)_2 + 5H_2O$. Warzen. Schwer löslich in Wasser (OST, *J. pr.* [2] **14**, 107). — $BaC_8H_4O_5$ (getrocknet). Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (REM., I.). — $CdC_8H_4O_5 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (OST, *J. pr.* [2] **14**, 106; REM., I.).

4-Methoxy-isophthalsäure $C_9H_8O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 486) mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (JACOBSEN, *B.* **11**. 898). Bei der Oxydation von 4-Methoxy-3-methyl-benzoesäure (S. 225) oder von 6-Methoxy-3-methyl-benzoesäure (S. 228) mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lösung (SCHALL, *B.* **12**, 828). Durch Oxydation des 4-Methoxy-1-methyl-3-propenyl-benzols (Bd. VI, S. 577) mit einer alkal. $KMnO_4$-Lösung (KLAGES, *B.* **37**, 3995). Man behandelt 4-Oxy-3-formyl-benzylalkohol (Bd. VIII, S. 277) in alkal.-methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid und oxydiert das Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (STOERMER, BEHR, *B.* **34**, 2458). — Nadeln (aus Wasser). F: 261° (SCH.). Fast unlöslich in Chloroform, Benzol und in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, mäßig leicht in Äther, leicht in Alkohol (SCH.). Gibt mit Eisenchlorid eine braungelbe flockige Fällung (J.; SCH.). — Silbersalz. Nadeln (aus heißem Wasser) (SCH.).

4-Oxy-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4-Oxy-isophthalsäure in Methylalkohol (JACOBSEN, *B.* **11**, 379; LOEWENHERZ, *B.* **25**, 2796). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 96° (J.; LOE.), 94° (LAWRENCE, PERKIN, *P. Ch. S.* No. 234).

4-Oxy-isophthalsäure-äthylester-(1) $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz des 4-Oxy-benzoesäure-äthylesters durch Erhitzen mit CO_2 auf 160—170° unter Druck (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 12). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 194—195°. — Ammoniumsalz. Prismen. — $NaC_{10}H_9O_5 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). — Silbersalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4-Oxy-isophthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung der 4-Oxy-isophthalsäure (OST, *J. pr.* [2] **14**, 108; JACOBSEN, *B.* **11**, 380) oder ihres Monoäthylesters (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 12). Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Glutaconsäurediäthylesters mit Alkohol auf 150° (LAWRENCE, PERKIN, *P. Ch. S.* No. 234). Bei der Kondensation des Glutaconsäurediäthylesters mit Natriumäthylat in absol.-äther. Suspension neben dem Triäthylester einer Cyclohexenon-dicarbonsäure-essigsäure (Syst. No. 1368a) (v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER, *B.* **37**, 2117, 2122; vgl. CURTIS, KENNER, *Soc.* **105** [1914], 285). — Nadeln (aus Wasser oder aus verd. Alkohol). F: 52° (OST; J.; H.; LOEWENHERZ, *B.* **25**, 2796; LAW., PER.), 57° (v. PECH., B., OB.). Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem Wasser (OST), leicht in organischen Lösungsmitteln (v. PECH., B., OB.). Unlöslich in Alkalicarbonat (v. PECH., B., OB.), etwas löslich in Soda, noch leichter in Natronlauge (OST). Gibt mit $FeCl_3$ eine kirschrote Färbung (v. PECH., B., OB.).

4-Oxy-isophthalsäure-äthylester-(1)-phenylester-(3) $C_{16}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot C_6H_5)$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-isophthalsäure-äthylester-(1) mit Phenol und $POCl_3$ (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 13). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°.

4-Oxy-isophthalsäure-diamid $C_8H_8O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethyl- oder Diäthylester der 4-Oxy-isophthalsäure und alkoholischem Ammoniak (JACOBSEN, *B.* **11**, 380). — Blättchen (aus Alkohol). F: 250°. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Alkohol.

6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure $C_9H_7O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 6-Nitro-4-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 491) in siedendem Wasser durch $KMnO_4$, neben zwei strukturisomeren Nitro-methoxy-3-methyl-benzoesäuren (S. 232 sub 14) (MALTESE, *G.* **37** II, 284). — Nadeln (aus Wasser). F: 230°. — $Na_2C_9H_5O_7N$. Gelbliches Pulver. Entflammt beim Erhitzen.

6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 190° $C_{10}H_9O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure-dimethylester (s. u.) durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der 6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure mit Chlorwasserstoff (MALTESE, *G.* **37** II, 285). — Nädelchen. F: 190°. Leichter löslich in Äthylalkohol als in Methylalkohol.

6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure-monomethylester vom Schmelzpunkt 222° $C_{10}H_9O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure-dimethylester (s. u.) und dem bei 190° schmelzenden 6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure-monomethylester (s. o.) bei 3—4-stdg. Kochen einer methylalkoholischen Lösung der 6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure mit Schwefelsäure (MALTESE, *G.* **37** II, 286). — Krystalle. F: 222°. Schwer löslich in verd. Kalilauge, unlöslich in warmem Wasser.

6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben dem bei 190° schmelzenden Monomethylester beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung der 6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure mit Chlorwasserstoff (MALTESE, *G.* **37** II, 285). Neben den beiden Monomethylestern bei Kochen einer methylalkoholischen Lösung der 6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure mit Schwefelsäure (M.). — Kryställchen. F: 118°.

6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure-monoäthylester $C_{11}H_{11}O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 6-Nitro-4-methoxy-isophthalsäure mit absol. Alkohol in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (MALTESE, *G.* **37** II, 286). — Krystallpulver. F: 108°.

5. ***5-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 5-Oxy-isophthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 5-Amino-isophthalsäure (Syst. No. 1908) mit Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung und kocht die Diazoverbindung mit viel Wasser (BEYER, *J. pr.* [2] **25**, 505, 515). Durch 5—6 Minuten langes Schmelzen von 1 Tl. Monokaliumsalz der Isophthalsäure-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1586) mit 10 Tln. Kali (HEINE, *B.* **13**, 494; LÖNNIES, *B.* **13**, 705). Entsteht neben anderen Produkten beim Schmelzen von 1 Tl. Rufigallussäure (Bd. VIII, S. 567) mit 6 Tln. KOH (SCHREDER, *M.* **1**, 437). — Nadeln mit 2 Mol. Wasser (aus Wasser); dieses entweicht bei 100° (H.; L.). F: 284—285° (H.), 287,5° (SCH.), 288° (korr.) (L.). Läßt sich in Nadeln sublimieren (H.). 1 Tl. löst sich bei 5° in 3280 Tln. Wasser (L.), bei 5° in 3580 Tln., bei 15° in 1720 Tln., bei 99° in 5,4 Tln. (B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H.), sowie in Benzol (SCH.). Gibt mit Eisenchlorid eine schwach gelbliche Färbung (H.; SCH.; B.). — Zerfällt beim Destillieren mit Kalk in CO_2 und Phenol (L.). — $Cu_3(C_8H_3O_5)_2 + 4H_2O$. Grünes unlösliches Krystallpulver. Verliert das Krystallwasser erst bei 200° (SCH.). — Saures Silbersalz. Nadeln (H.). — $Ag_2C_8H_4O_5$. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser (H.). —

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, CO_2H)

$BaC_8H_4O_5 + 3H_2O$. Nadeln. Gibt das Krystallwasser erst bei 200° ab; sehr schwer löslich in Wasser (SCH.). — Zinksalz. Prismen. Fast unlöslich in Wasser (L.).

5-Oxy-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 5-Oxy-isophthalsäure mit Chlorwasserstoff (HEINE, *B.* **13**, 496). — Nadeln. F: 159—160° (H.), 160° (BEYER, *J. pr.* [2] **25**, 515).

5-Oxy-isophthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung der 5-Oxy-isophthalsäure mit Chlorwasserstoff (HEINE, *B.* **13**, 496). — Prismen. F: 103° (H.; BEYER, *J. pr.* [2] **25**, 515), 104° (SCHREDER, *M.* **1**, 439). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (SCH.).

6. ***2-Oxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), Oxyterephthalsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methoxyterephthalsäure (s. u.) durch Erhitzen mit verd. Salzsäure unter Druck oder durch kurzes Schmelzen mit Kali (SCHALL, *B.* **12**, 832). Man diazotiert Aminoterephthalsäure (Syst. No. 1908) mit Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung und kocht das Reaktionsgemisch (BURKHARDT, *B.* **10**, 145). Beim Eintragen von Bromterephthalsäure (Bd. IX, S. 848) in geschmolzenes Natron (FISCHLI, *B.* **12**, 621). Neben 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure (S. 233) bei anhaltendem Schmelzen von p-Xylenol (Bd. VI, S. 494) mit Kali, neben 2-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure (S. 271) bei der gleichen Behandlung von Carvacrol (Bd. VI, S. 527) (JACOBSEN, *B.* **11**, 570), neben 3-Oxy-benzoesäure und 3-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure (S. 272) bei der Kalischmelze von Thymol (Bd. VI, S. 532) (BARTH, *B.* **11**, 1571). Neben 3-Oxy-benzoesäure beim Erhitzen von Thymoxyessigsäure (Bd. VI, S. 538) mit Natron auf 240—250° bis zur Braunrotfärbung (LEDERER, D. R. P. 80747; *Frdl.* **4**, 151). Neben 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure (S. 237) bei der Kalischmelze von 4-Methyl-benzoesäure-sulfamid-(3) (Syst. No. 1585a) (HALL, REMSEN, *B.* **12**, 1433). In geringer Menge neben 5-Oxy-isophthalsäure und anderen Produkten bei der Kalischmelze von Rufigallussäure (Bd. VIII, S. 567) (SCHREDER, *M.* **1**, 439). Oxyterephthalsäure-monoäthylester entsteht, wenn man das trockne Natriumsalz des 3-Oxy-benzoesäure-äthylesters mit CO_2 auf 170° erhitzt und das erhaltene Natriumsalz durch Salzsäure zersetzt; man verseift den Ester (HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 14; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 56621; *Frdl.* **3**, 828). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 330° (F.). Sublimiert zum Teil unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen (BU.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol und Äthylalkohol, etwas schwerer in Äther (BU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25° (durch Leitfähigkeit bestimmt): $2,5\times10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 377), $2,69\times10^{-3}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 333). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $4,5\times10^{-5}$ (durch Leitfähigkeit bestimmt) (W., *M.* **23**, 633), bei 100°: $2,1\times10^{-5}$ (ermittelt durch Rohrzuckerinversion durch die sauren Salze) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 247). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive violettrote Färbung (BU.; F.). — Oxyterephthalsäure spaltet sich bei der Destillation in CO_2 und Phenol (BU.). Wird von Natriumamalgam zu Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4) (Syst. No. 1331a) reduziert (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2179). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220° in CO_2 und 3-Oxy-benzoesäure (BU.). Gibt beim Schmelzen mit Natron bei 340° unter Abspaltung von CO_2 zunächst Salicylsäure und wenig 3-Oxy-benzoesäure und bei länger andauerndem Schmelzen Phenol (BARTH, SCHR., *B.* **12**, 1260). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der Oxyterephthalsäure (BU.; W., BITTNER, *M.* **21**, 647) oder bei 24-stdg. Stehen einer methylalkoholischen Lösung von Oxyterephthalsäure mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure in der Kälte (W., BI., *M.* **21**, 647) oder bei der Einw. von überschüssigem Dimethylsulfat auf saures oxyterephthalsaures Kalium in Methylalkohol (W., *M.* **23**, 383) entsteht der Dimethylester. Beim Erhitzen von 5 g saurem oxyterephthalsaurem Kalium mit 5 ccm Methyljodid und 10 ccm Methylalkohol auf 100° unter Druck (W., *M.* **23**, 383) wird neben dem Dimethylester der 4-Monomethylester gebildet; dagegen wird der 1-Monomethylester erhalten, wenn das zuletzt genannte Gemisch in offenem Gefäße gekocht wird (W., *M.* **23**, 383). — $KC_8H_5O_5 + H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 140° (W., BI., *M.* **21**, 646). — $Ag_2C_8H_4O_5$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (BU.; F.). — $BaC_8H_4O_5 + xH_2O$. Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser (BU.).

Methoxyterephthalsäure $C_9H_8O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Verseifen von Methoxyterephthalsäuredimethylester (S. 506) durch Natronlauge (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2187). Bei der Oxydation von 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure (S. 234) mit $KMnO_4$ in verd. alkal. Lösung (SCHALL, *B.* **12**, 828). Durch Oxydation des 2-Methoxy-4-methyl-benzaldehyds (Bd. VIII, S. 102) mittels wäßr. $KMnO_4$-Lösung (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 137). Bei mehrtägigem Kochen von Methyl-carvacryl-äther (Bd. VI, S. 529) mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* **9**, 459; *J.* **1879**, 519). Aus 2-Methoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1403) durch Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt zwischen 270° und 280°

(je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) (CH., Bo.); F: 274—275° (P., C.), 276—279° (BAE., T.), 277—279° (SCH.), 281° (E.). Sehr wenig löslich in Wasser, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, leicht in Alkohol (SCH.; P., C.). Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine gelbe Fällung (SCH.). — Das Ammoniumsalz wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt (SCH.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° oder beim kurzen Schmelzen mit Kali Oxyterephthalsäure (SCH.).

Äthoxyterephthalsäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Äthyl-carvacryl-äther (Bd. VI, S. 529) mit verd. Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *G.* **9**, 460; *J.* **1879**, 519). Aus 2-Äthoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1403) durch Oxydation mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd (EIJKMAN, *C.* **1904 I**, 1597). — Kryställchen. F: 253—254° (P., C.), 254° (E.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, kaum löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol (P., C.).

Benzyloxyterephthalsäure $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Man löst Oxyterephthalsäuredimethylester in Äther, fügt die zur Darstellung des Natriumsalzes nötige Menge NaOH in wenig Wasser zu, filtriert den Natrium-oxyterephthalsäuredimethylester ab, löst ihn in Alkohol und kocht 6 Stdn. mit der äquimolekularen Menge Benzylchlorid; man verseift mit methylalkoholischer Kalilauge und säuert an (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2188). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230—240°. Fast unlöslich in Wasser.

2-Oxy-terephthalsäure-methylester-(1) (Oxyterephthal-α-methylestersäure, Oxyterephthal-a-methylestersäure; zur Bezeichnung α bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_9H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Monokaliumsalz der Oxyterephthalsäure beim Kochen mit CH_3I und Methylalkohol (WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 648; W., GEHRINGER. *M.* **23**, 384). — Nadeln. F: 206—208° (W., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in warmem Benzol; viel schwerer löslich in Chloroform, als der isomere Ester (s. u.); in heißem Wasser leichter löslich als Oxyterephthalsäure (W., B.); in Wasser von Zimmertemperatur erheblich schwerer löslich als Oxyterephthalsäure (1 Tl. löst sich in ca. 2550 Tln. Wasser) (W., *M.* **23**, 334). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,5 \times 10^{-4}$ (W., *M.* **23**, 334). $FeCl_3$ erzeugt gelbrote Färbung (W., B.).

2-Oxy-terephthalsäure-methylester-(4) (Oxyterephthal-β-methylestersäure, Oxyterephthal-b-methylestersäure; zur Bezeichnung β bezw. b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_9H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem Dimethylester bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von 4 g Oxyterephthalsäure in 100 ccm Methylalkohol mit 5 ccm H_2SO_4 (WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 647) oder durch Erhitzen von Oxyterephthalsäure mit Methylalkohol allein im geschlossenen Rohr auf 180° (W., B.) oder durch 10-stdg. Erhitzen von 5 g saurem oxyterephthalsaurem Kalium mit 5 ccm Methyljodid und 10 ccm Methylalkohol auf 100° (W., *M.* **23**, 383). Durch Halbverseifung des Dimethylesters mit alkoh. Kalilauge (W., B.). — Nadeln. F: 175—176,5° (W., *M.* **23**, 334). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in warmem Benzol; in Chloroform viel leichter löslich als der isomere Ester (s. o.); in heißem Wasser leichter löslich als Oxyterephthalsäure (W., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,77 \times 10^{-3}$ (W., *M.* **23**, 334). $FeCl_3$ erzeugt purpurviolette Färbung (W., B.). — $AgC_9H_7O_5$ (bei 100°) (W., B.).

Oxyterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Oxyterephthalsäure (BURKHARDT, *B.* **10**, 146; WEGSCHEIDER, BITTNER, *M.* **21**, 647). Bei 24-stdg. Stehen einer methylalkoholischen Lösung von Oxyterephthalsäure mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure (W., BI.). Beim Kochen des sauren oxyterephthalsauren Kaliums mit Methylalkohol und überschüssigem Dimethylsulfat (W., *M.* **23**, 383). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 94° (BU.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser (BU.). Leicht löslich in Alkalien und in Ammoniak (BU.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid ähnlich wie Oxyterephthalsäure, nur etwas schwächer gefärbt (BU.).

Methoxyterephthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Oxyterephthalsäuredimethylester mit Natron, Methylalkohol und überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 220—240° (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2187). Aus Methoxyterephthalsäure, Methylalkohol und Schwefelsäure (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 138). — Nadeln. F: 71.5° (CH., Bo.) — Gibt mit Natronlauge Methoxyterephthalsäure (BAE., T.).

Acetoxyterephthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Oxyterephthalsäuredimethylesters mit überschüssigem Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (BURKHARDT, *B.* **10**, 147). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 76°. Unlöslich in Natronlauge.

Oxyterephthalsäure-dichlorid $C_8H_4O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_3(COCl)_2$. *B.* Aus Oxyterephthalsäure und $SOCl_2$ (H. MEYER, *M.* **22**, 781).

3.5-Dinitro-2-oxy-terephthalsäure-äthylester-(1)-nitril-(4), 3.5-Dinitro-4-cyan-salicylsäure-äthylester[1] $C_{10}H_7O_7N_3 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 5-Nitro-3-hydroxylamino-4-cyan-salicylsäure-äthylester (Syst. No. 1939) durch Oxydation mit HNO_3 (BORSCHE, GAHRTZ, *B.* **38**, 3540). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. — Gibt mit Anilin in Alkohol ziegelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 162°. — $NH_4C_{10}H_6O_7N_3$. Unlöslich in Äther.

x.x-Dinitro-2-oxy-terephthalsäure $C_8H_4O_9N_2 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Behandeln von 2 Tln. Oxyterephthalsäure mit 15 Tln. rauchender (nicht roter) Salpetersäure und 22.5 Tln. Pyroschwefelsäure (BURKHARDT, *B.* **10**, 1273). — Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 178°. Leicht löslich in Wasser; daraus durch Äther extrahierbar. — $AgC_8H_3O_9N_2$. Gelbes krystallinisches Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_2O_9N_2 + 2H_2O$. Blutrote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CaC_8H_2O_9N_2$. Gelb. Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_8H_3O_9N_2)_2$. Gelbes krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_5$.

1. ***β-[2.3.4-Trioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.3.4-Trioxy-zimtsäure, Daphnetinsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH:CH·CO_2H / OH / OH / OH (Formel)

2.3.4-Triäthoxy-zimtsäure, Triäthylätherdaphnetinsäure $C_{15}H_{20}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Daphnetindiäthyläther (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2532) mit 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in wäßr. Lösung, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit Äthyljodid und Alkohol im Druckrohr auf 100° und zerlegt den gebildeten Äthylester durch Kochen mit alkoh. Kali (WILL, JUNG, *B.* **17**, 1086). — Krystalle. F: 193°. Unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert bei der Oxydation in Sodalösung mit Kaliumpermanganat 2.3.4-Triäthoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 388) und 2.3.4-Triäthoxy-benzoesäure (S. 465).

$O \cdot C_2H_5$ / $C_2H_5 \cdot O \cdot$ / $\cdot O$—CO / $\cdot CH{=}CH$ (Formel)

2. ***β-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4.5-Trioxy-zimtsäure, Äsculetinsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH:CH·CO_2H / OH / HO / OH (Formel)

2.4.5-Trimethoxy-zimtsäure, Trimethylätheräsculetinsäure $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Trimethylätheräsculetinsäuremethylesters (S. 508) mit alkoh. Kali (TIEMANN, WILL, *B.* **15**, 2082). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

2.4.5-Triäthoxy-zimtsäure, Triäthylätheräsculetinsäure $C_{15}H_{20}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Form. *B.* Durch Verseifen des niedrigerschmelzenden Triäthylätheräsculetinsäureäthylesters (S. 508) mit alkoh. Kali (WILL, *B.* **16**, 2110). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102—103°. — Lagert sich beim Kochen für sich oder mit konz. Salzsäure in die β-Form (s. u.) um. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Kälte 2.4.5-Triäthoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 389), oberhalb 60° 2.4.5-Triäthoxy-benzoesäure (S. 468). Wird in Sodalösung von Natriumamalgam in β-[2.4.5-Triäthoxy-phenyl]-propionsäure (S. 495) umgewandelt.

b) Höherschmelzende Form, β-Form. *B.* Bei 8-stdg. Digerieren von 1 Mol.-Gew. Äsculetindiäthyläther $C_2H_5 \cdot O \cdot$ / $C_2H_5 \cdot O \cdot$ —O—CO / —CH=CH (Syst. No. 2532) mit der alkoh. Lösung von 2 At.-Gew. Natrium und 1 Mol.-Gew. C_2H_5I auf dem Wasserbade im geschlossenen Rohr (WILL, *B.* **16**, 2110). Aus der niedrigerschmelzenden Triäthylätheräsculetinsäure (s. o.) beim Erhitzen für sich oder mit konz. Salzsäure (WILL, *B.* **16**, 2111). Durch Verseifen des höherschmelzenden Triäthylätheräsculetinsäureäthylesters (S. 508) mit alkoh. Kali (WILL, *B.* **16**, 2109). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 144°. Destilliert unter geringer Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Verhält sich gegen $KMnO_4$ und gegen Natriumamalgam wie die α-Form.

---

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

2.4.5-Trimethoxy-zimtsäure-methylester, Trimethylätheräsculetinsäure-methylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man dampft die Lösung von 5 Tln. Äsculetindimethyläther (Syst. No. 2532) in 1,94 Tln. NaOH und etwas Wasser zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand mit 7 Tln. CH_3I und Methylalkohol auf 100° (TIEMANN, WILL, *B.* **15**, 2082). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 109°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol.

2.4.5-Triäthoxy-zimtsäure-äthylester, Triäthylätheräsculetinsäure-äthylester $C_{17}H_{24}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Form. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen von Äsculetindiäthyläther (Syst. No. 2532) mit 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol und 2 Mol.-Gew. Äthyljodid im Wasserbade (WILL, *B.* **16**, 2110). — Hellgelbe Prismen. F: 51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Lagert sich beim Sieden in den höherschmelzenden Triäthylätheräsculetinsäureäthylester (s. u.) um.

b) Höherschmelzende Form, β-Form. *B.* Man dampft Äsculetindiäthyläther mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. NaOH zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand 6 Stdn. mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbad (WILL, *B.* **16**, 2108). — Bei 8-stdg. Erhitzen von Äsculetindiäthyläther mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol und etwas überschüssigem Äthyljodid im Wasserbade (W.). Beim Erhitzen des niedrigerschmelzenden Triäthylätheräsculetinsäureäthylesters (s. o.) bis zum Siedepunkt (W.). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 75°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

3. ***β-[2.4.6-Trioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4.6-Trioxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH:CH·CO₂H; HO, OH (2,6); OH (4)

2-Oxy-4.6-dimethoxy-zimtsäure, 4.6-Dimethoxy-cumarsäure[1] $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 5.7-Dimethoxy-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2532) mit überschüssigem Natriumäthylat (TILDEN, BURROW, *Soc.* **81**, 511). — $Na_2C_{11}H_{10}O_5$. Unlöslich in absolutem, sehr leicht löslich in wenig Wasser enthaltendem Alkohol. — $Ag_2C_{11}H_{10}O_5$. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$CH_3\cdot O$, O, CO, CH, CH, $CH_3\cdot O$

2.4.6-Trimethoxy-zimtsäure $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 390) mit Malonsäure und Pyridin auf dem Wasserbade (HERZIG, WENZEL, GEHRINGER, *M.* **24**, 868). — Gelblichweiße Nadeln. F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Methylalkohol, sehr wenig in Wasser und Äther.

Methylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen der 2.4.6-Trimethoxy-zimtsäure mit der 1½-fachen Menge methylalkoholischem Kali und Methyljodid (H., W., G., *M.* **24**, 869). — Nadeln. F: 134—135°.

4. ***β-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4.5-Trioxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH:CH·CO₂H; HO, OH (3,5); OH (4)

4-Oxy-3.5-dimethoxy-zimtsäure, Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Sinapinsäure" abgeleiteten Namen. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **235**, 102, 570; *B.* **30**, 2330. — *B.* Durch Erhitzen von Syringaaldehyd (Bd. VIII, S. 391) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (GRAEBE, MARTZ, *B.* **36**, 1033). Neben Cholin (Bd. IV, S. 277) beim Kochen von Sinapin (S. 509) mit Kalilauge (v. BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* **84**, 19) oder von rhodanwasserstoffsaurem Sinapin mit Barytwasser (REMSEN, COALE, *Am.* **6**, 53). — Gelbliche Nadeln oder Plättchen (aus Alkohol). F: 191° bis 192° (GA., *Ar.* **235**, 102; *B.* **30**, 2330), 192° (GR., M.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, in kaltem Wasser (v. B., H.) und in Äther (GA., *Ar.* **235**, 102). Gibt mit $FeCl_3$ eine himbeerrote Färbung (GA., *Ar.* **235**, 105). — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 385) (GA., *B.* **30**, 2333; *Ar.* **235**, 575). Die alkoh. Lösung der Sinapinsäure entfärbt eine Lösung von Brom

CH:CH·CO₂H; 1; 6, 2; 5, 3; 4; $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$; OH

[1]) Bezifferung der Cumarsäure in diesem Handbuch s. S. 288.

in Chloroform (GA., *Ar.* **235**, 107). Liefert beim Schmelzen mit Kali Pyrogallol (R., C.; vgl. indessen GA., *Ar.* **235**, 102, 105). — Die Salze sind meist schwer löslich und sehr unbeständig; das neutrale Kaliumsalz zersetzt sich rasch an der Luft; es gibt mit Eisenchlorid einen roten Niederschlag (v. B., H.). — $BaC_{11}H_{10}O_5$ (bei 110°). Ziemlich beständiger Niederschlag (v. B., H.).

3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure, Methyläthersinapinsäure $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 391) mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Druckrohr auf 140—150° (MAUTHNER, *B.* **41**, 2531). Durch Verseifen des Methyläthersinapinsäuremethylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (GADAMER, *Ar.* **235**, 109; *B.* **30**, 2331). — Nadeln (aus Wasser). F: 123,5—124° (GA.), 124° (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, sonst leicht löslich (M.). — Wird durch alkal. Permanganatlösung zu Trimethyläthergallussäure (S. 481) oxydiert (GA.).

3.5-Dimethoxy-4-acetoxy-zimtsäure, Acetylsinapinsäure $C_{13}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Sinapinsäure (S. 508) und Essigsäureanhydrid (REMSEN, COALE, *Am.* **6**, 57). Beim Kochen von Sinapinsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GADAMER, *Ar.* **235**, 104). — Krystalle (aus Wasser). F: 181° (R., C.; vgl. GA., *Ar.* **235**, 104; *B.* **30**, 2330), 181—187° (GA., *Ar.* **235**, 104; *B.* **30**, 2330). Leicht löslich in heißem Wasser (R., C.) und Essigester (GA., *Ar.* **235**, 104). Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (GA., *Ar.* **235**, 105). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Acetylsyringasäure (S. 482), welche mit Barytwasser in Syringasäure übergeführt wird (GA., *B.* **30**, 2332; *Ar.* **235**, 571).

3.4.5-Trimethoxy-zimtsäure-methylester, Methyläthersinapinsäure-methylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man trägt 3 g Sinapinsäure in eine Lösung von 0,6 g Natrium in Methylalkohol ein und erhitzt mit Methyljodid 8—10 Stdn. auf 100° unter Druck (GADAMER, *Ar.* **235**, 109; *B.* **30**, 2331). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 91—91,5°. Unzersetzt destillierbar.

4-Oxy-3.5-dimethoxy-zimtsäure-äthylester, Sinapinsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst Sinapinsäure in absol. Alkohol und leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein (GA., *Ar.* **235**, 103). — Schuppen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 80—81° (GA., *Ar.* **235**, 103; *B.* **30**, 2330). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser (GA.). Wird über H_2SO_4 unter Krystallwasserabgabe klebrig (GA.).

Sinapinsäureester des Cholins, Sinapin $C_{16}H_{25}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *V.* Im schwarzen Senfsamen (GADAMER, *Ar.* **235**, 92). — *B.* Rhodanwasserstoffsaures Sinapin entsteht [durch Zersetzung des im weißen Senfsamen vorkommenden Glykosids Sinalbin (Syst. No. 4776)], wenn man den entölten Samen des weißen Senfes zunächst mit kaltem, dann mit heißem 85%igem Alkohol auszieht und die alkoh. Lösung stark einengt (v. BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* **84**, 12; G., *Ar.* **235**, 93). Salze des Sinapins entstehen auch bei der Einw. von Silbernitrat oder Mercurichlorid auf Sinalbin in wäßr. Lösung (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* **199**, 155, 161; vgl. G., *Ar.* **235**, 88). Bei der Einw. von Myrosin auf Sinalbin entstehen saures schwefelsaures Sinapin, Traubenzucker und Sinalbinsenföl $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:CS$ (Syst. No. 1855) (W., L., *A.* **199**, 162). — *Darst.* Man kocht zerkleinerten schwarzen Senfsamen mit 85%igem Alkohol aus, dampft die alkoh. Extrakte, welche das Sinapin als saures Sulfat enthalten, zum Sirup ein, schüttelt mit Benzin zur Entfettung aus, verdünnt mit Wasser, filtriert und dampft wiederum zum dünnen Sirup ein; auf Zusatz von Rhodankalium im Überschuß scheidet sich nun innerhalb einiger Wochen das rhodanwasserstoffsaure Sinapin ab (G., *Ar.* **235**, 94, 95). Man kocht durch Auspressen von Öl befreiten, weißen Senfsamen mit 95%igem Alkohol aus, konzentriert die alkoh. Auszüge und gibt alkoh. Rhodankaliumlösung hinzu; es krystallisiert allmählich rhodanwasserstoffsaures Sinapin aus (REMSEN, COALE, *Am.* **6**, 52). — Das freie Sinapin ist äußerst unbeständig und zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Cholin und Sinapinsäure (S. 508) (v. B., H.). — Salzsaures Sinapin (Sinapinchlorid) $C_{16}H_{24}O_5N \cdot Cl$. Läßt sich nicht zur Krystallisation bringen; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (G.). — Bromwasserstoffsaures Sinapin (Sinapinbromid) $C_{16}H_{24}O_5N \cdot Br + 3H_2O$. Fast farblose Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 90—92°; wird über Schwefelsäure wasserfrei und schmilzt dann bei 107—115° (unscharf); leicht löslich in Wasser (G.). — Jodwasserstoffsaures Sinapin (Sinapinjodid) $C_{16}H_{24}O_5N \cdot I + 3H_2O$. Krystalle. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser; schmilzt krystallwasserfrei bei 178—179°; schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser (G.). — Saures schwefelsaures Sinapin (saures Sinapinsulfat) $C_{16}H_{24}O_5N \cdot HSO_4 + 2H_2O$. Blättchen. Verliert bei 110° das Krystallwasser (v. B., H.). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 126,5—127,5° unter Zersetzung, krystallwasserfrei bei 186—188° (G.). Leicht löslich in Wasser (v. B., H.; G.), und kochendem Alkohol (v. B., H.), kaum löslich in Äther (v. B., H.; G.). — Schwefelsaures Sinapin (neutrales Sinapinsulfat) $(C_{16}H_{24}O_5N)_2SO_4 + 5H_2O$. Blättchen (aus siedendem starken Alkohol). Schmilzt (über H_2SO_4 getrocknet)

bei 193°; ziemlich unbeständig; leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (G.). — Salpetersaures Sinapin (Sinapinnitrat) $C_{16}H_{24}O_5N \cdot NO_3 + 2 H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) (G.). — Rhodanwasserstoffsaures Sinapin (Sinapinrhodanid) $C_{16}H_{24}O_5N \cdot SCN + H_2O$ (G.; vgl. v. B., H.; R., C.). Schwach gelbliche Nadeln; wird bei 100° leicht wasserfrei; schmilzt wasserfrei bei 179° (G.). — $C_{16}H_{24}O_5N \cdot Cl + HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W., L.).

5. ***a-Oxy-phenylmalonsäure, Phenyltartronsäure*** $C_9H_8O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäuredimethylester (Bd. III, S. 768) und Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Guyot, Estéva, *C. r.* **148**, 565). — Nadeln. F: 67°. Kp_{11}: 165°.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäurediäthylester und Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Guyot, Estéva, *C. r.* **148**, 565). — Krystallmasse. F: 28°. Kp_{10}: 170°.

Nitrit des 3.5-Dichlor-2.4- oder 2.6-dinitro-phenyltartronsäure-diäthylesters $C_{13}H_{11}O_{10}N_3Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot C(O \cdot NO)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 5 Minuten langem Erwärmen von 2 g 3.5-Dichlor-2.4- oder 2.6-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 855) mit 7 g Salpetersäure (D: 1,38) (Jackson, Lamar, *Am.* **18**, 677). — Krystalle (aus kaltem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 94—95°. Unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, Aceton und CS_2.

Nitrit des 5-Brom-2.4-dinitro-phenyltartronsäure-diäthylesters $C_{13}H_{12}O_{10}N_3Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot C(O \cdot NO)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 855) mit Salpetersäure (D: 1,38) auf dem Wasserbade (Jackson, Bentley, *Am.* **14**, 358). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, Aceton, leicht in Eisessig, löslich in Äther, CS_2, fast unlöslich in Ligroin.

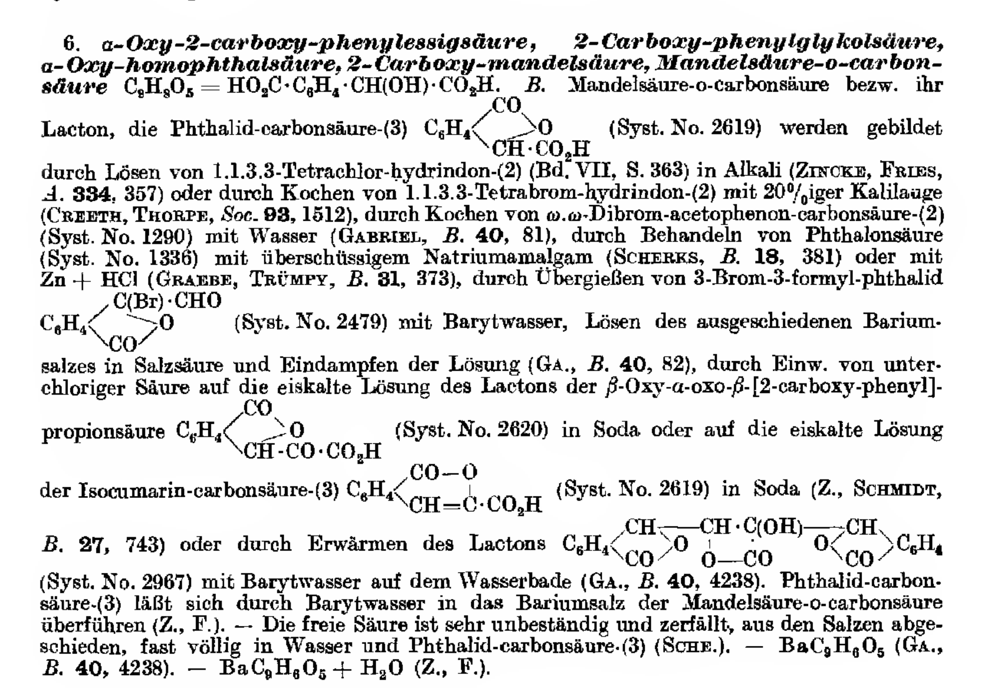
2.4.6-Trinitro-phenyltartronsäure-diäthylester, Pikryltartronsäure-diäthylester $C_{13}H_{13}O_{11}N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 856) mit Salpetersäure (Jackson, Phinney, *B.* **28**, 3067; *Am.* **21**, 428). — Nadeln. F: 117°. Leicht löslich in Äthylalkohol oder Methylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in CS_2 und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser.

Acetat $C_{15}H_{15}O_{12}N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 2.4.6-Trinitro-phenyltartronsäure-diäthylester mit der fünffachen Menge Acetylchlorid 5—6 Stdn. im Rohre auf 110° (J., Ph., *Am.* **21**, 429). — Prismen. F: 125°. Leicht löslich in Äthyl- oder Methylalkohol, in Benzol, Chloroform, Aceton, löslich in Eisessig, etwas löslich in Äther, noch weniger in CS_2, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser.

Nitrit $C_{13}H_{12}O_{12}N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot C(O \cdot NO)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 2 g 2.4.6-Trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester mit 15 ccm starker Salpetersäure auf dem Dampfbade, bis alles in Lösung gegangen ist (J., Ph., *Am.* **21**, 426). — Prismen. F: 109° (Zers.). Leicht löslich in Methylalkohol oder Äthylalkohol, in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, sehr wenig in CS_2 und kaltem Wasser. — Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entsteht Pikryltartronsäure-diäthylester (s. o.).

3-Brom-2.4.6-trinitro-phenyltartronsäure-diäthylester $C_{13}H_{12}O_{11}N_3Br = (O_2N)_3C_6HBr \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erwärmen von 1 g 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 856) mit 10 ccm Salpetersäure (D: 1,38) auf dem Wasserbade (Jackson, Bentley, *Am.* **14**, 345). — Prismen (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol, Eisessig, Aceton, löslich in Alkohol, Äther, fast unlöslich in CS_2, Ligroin und Wasser. — Gibt mit überschüssigem Anilin 2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenyltartronsäure-diäthylester (Syst. No. 1913).

Nitrit $C_{13}H_{11}O_{12}N_4Br = (O_2N)_3C_6HBr \cdot C(O \cdot NO)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt 3 g 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester 3 Minuten lang mit 10 g Salpetersäure (D: 1,38) auf dem Wasserbade, kühlt ab, gießt die Flüssigkeit ab und erwärmt den festen Anteil nochmals 2 Minuten lang mit 10 g der gleichen Menge Salpetersäure (Jackson, Bentley, *Am.* **14**, 336). — Prismen. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Abgabe von Brom und CO_2. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, löslich in Benzol, Eisessig, mäßig löslich in kaltem Alkohol, in CS_2, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenyltartronsäure-diäthylester. Anilin wirkt heftig ein und erzeugt zunächst das Nitrit des 2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenyltartronsäure-diäthylesters und dann 2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenyltartronsäure-diäthylester selbst.



6. ***α-Oxy-2-carboxy-phenylessigsäure, 2-Carboxy-phenylglykolsäure, α-Oxy-homophthalsäure, 2-Carboxy-mandelsäure, Mandelsäure-o-carbonsäure*** $C_9H_8O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Mandelsäure-o-carbonsäure bezw. ihr Lacton, die Phthalid-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH \cdot CO_2H}{}}>O$ (Syst. No. 2619) werden gebildet durch Lösen von 1.1.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(2) (Bd. VII, S. 363) in Alkali (ZINCKE, FRIES, *A.* **334**, 357) oder durch Kochen von 1.1.3.3-Tetrabrom-hydrindon-(2) mit 20%iger Kalilauge (CREETH, THORPE, *Soc.* **93**, 1512), durch Kochen von ω.ω-Dibrom-acetophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1290) mit Wasser (GABRIEL, *B.* **40**, 81), durch Behandeln von Phthalonsäure (Syst. No. 1336) mit überschüssigem Natriumamalgam (SCHERKS, *B.* **18**, 381) oder mit Zn + HCl (GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 373), durch Übergießen von 3-Brom-3-formyl-phthalid $C_6H_4<\overset{C(Br) \cdot CHO}{\underset{CO}{}}>O$ (Syst. No. 2479) mit Barytwasser, Lösen des ausgeschiedenen Bariumsalzes in Salzsäure und Eindampfen der Lösung (GA., *B.* **40**, 82), durch Einw. von unterchloriger Säure auf die eiskalte Lösung des Lactons der β-Oxy-α-oxo-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure $C_6H_4<\overset{CO}{\underset{CH \cdot CO \cdot CO_2H}{}}>O$ (Syst. No. 2620) in Soda oder auf die eiskalte Lösung der Isocumarin-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\overset{CO-O}{\underset{CH=C \cdot CO_2H}{}}$ (Syst. No. 2619) in Soda (Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 743) oder durch Erwärmen des Lactons $C_6H_4<\overset{CH}{\underset{CO}{}}>O \; \overset{CH \cdot C(OH)}{\underset{O—CO}{}} \; O<\overset{CH}{\underset{CO}{}}>C_6H_4$ (Syst. No. 2967) mit Barytwasser auf dem Wasserbade (GA., *B.* **40**, 4238). Phthalid-carbonsäure-(3) läßt sich durch Barytwasser in das Bariumsalz der Mandelsäure-o-carbonsäure überführen (Z., F.). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, fast völlig in Wasser und Phthalid-carbonsäure-(3) (SCHE.). — $BaC_9H_6O_5$ (GA., *B.* **40**, 4238). — $BaC_9H_6O_5 + H_2O$ (Z., F.).

7. ***5-Oxy-3-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 5-Oxy-3-methyl-phthalsäure, β-Coccinsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem entsprechenden Anhydrid (Syst. No. 2532) [erhalten aus Cochenillesäure (S. 581) beim Erhitzen auf 250—260°] durch Kochen mit Wasser oder Auflösen in Alkali (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 1735, 1744). — F: 155—157°. Sehr leicht löslich in Wasser. Anhydrisiert sich leicht. Gibt beim Schmelzen mit Resorcin Fluoresceinreaktion. — $Ag_2C_9H_6O_5$. Pulveriger Niederschlag.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, CH_3, HO)

4.6-Dibrom-5-oxy-3-methyl-phthalsäure $C_9H_6O_5Br_2 = HO \cdot C_6Br_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Einw. von Permanganat auf die alkal. Lösung von β-Bromcarmin $C_{11}H_5O_4Br_3$ (Bd. VIII, S. 414) oder von „α-Oxybromcarmin" $C_{10}H_6O_5Br_2$ (Syst. No. 1437) (WILL, LEYMANN, *B.* **18**, 3187, 3190). Aus α-Bromcarmin $C_{10}H_4O_3Br_4$ (Bd. VIII, S. 297) beim Erwärmen mit Sodalösung (v. MILLER, ROHDE, *B.* **26**, 2663). — Nur als Anhydrid $C_9H_4O_4Br_2$ (Syst. No. 2532) isoliert.

4.6-Dibrom-5-methoxy-3-methyl-phthalsäure $C_{10}H_8O_5Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Dimethylesters (s. u.) mit alkoh. Kali (WILL, LEYMANN, *B.* **18**, 3191). — Nadeln mit 1 H_2O. Schmilzt bei 100° unter Übergang in das Anhydrid. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

4.6-Dibrom-5-methoxy-3-methyl-phthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{12}O_5Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6Br_2(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Digerieren des Anhydrids der 4.6-Dibrom-5-oxy-3-methyl-phthalsäure mit Methyljodid und Kali in Methylalkohol (WILL, LEYMANN, *B.* **18**, 3190). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

8. ***5-Oxy-2-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 5-Oxy-2-methyl-terephthalsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 2-Methyl-terephthalsäure-sulfamid-(5) (Syst. No. 1586) mit Kali (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* **16**, 191). — Prismen (aus sehr verd. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter starker Zersetzung bei etwa 285—290°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Wird bei der Destillation mit Kalk bezw. Baryt in CO_2 und p-Kresol gespalten. — Gibt mit Eisenchlorid eine sehr

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CH_3, HO, CO_2H)

intensive dunkelrote Färbung. — Saures Kaliumsalz. Körnig-krystallinisch. — Zinksalz. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem Wasser.

9. ***6-Oxy-2-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 6-Oxy-2-methyl-terephthalsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen der 6-Methoxy-2-methyl-terephthalsäure (s. u.) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (PERKIN, *Soc.* **75**, 195). — Nadeln. F: 280—283°. Sehr wenig löslich in Wasser. Die Lösung in Methylalkohol gibt mit $FeCl_3$ intensiv rötlich violette Färbung.

CO_2H; HO, CH_3; CO_2H

6-Methoxy-2-methyl-terephthalsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 5-Methoxy-3.4-dimethyl-benzoesäure (S. 265) in verd. Sodalösung mit heißer $KMnO_4$-Lösung (P., *Soc.* **75**, 194). — F: 267°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ einen ockergelben Niederschlag.

10. ***5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4), 6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure, α-Coccinsäure*** („m-Oxy-uvitinsäure") $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Diäthylester (s. u.) entsteht aus Natriumacetessigester bei der Einw. von Chloroform (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **7**, 930), CCl_4, Chloral oder Trichloressigsäureäthylester (O., PF., *B.* **8**, 884) in Gegenwart von Natriumäthylat (O., PRECHT, *B.* **9**, 321). Der Diäthylester entsteht ferner beim Erhitzen des Diäthylesters der 4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure (S. 583) im luftverdünnten Raum auf 220—230° neben dem Triäthylester der 4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure (S. 584) und anderen Produkten (ERRERA, *G.* **31** I, 150; *B.* **32**, 2786). 6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure entsteht bei 1-stdg. Erhitzen von Cochenillesäure (S. 581) mit Wasser auf 170° im Rohr, neben 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 227) (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 1732, 1743; vgl. L., V., *B.* **30**, 688). — *Darst.* Man löst 1 Tl. Natrium in 10 Tln. trocknem Äthylacetat und trägt in die noch heiße Lösung Chloroform ein; das Reaktionsprodukt wird so lange mit Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Säure kein Öl mehr ausfällt; darauf säuert man mit Salzsäure an und krystallisiert den Niederschlag aus Wasser um (O., PF., *B.* 7, 930). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus Eisessig). F: 293° (Zers.) (L., V., *B.* **30**, 691), 295—298° (Zers.) (ERR.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, mäßig in Essigsäure, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform (ERR.). Gibt mit Eisenchlorid eine rötlich-violette Färbung (O., PF., *B.* 7, 932). — Oxydation mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Soda: EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* **9**, 327. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 200° (L., V., *B.* **30**, 1743) oder bei der Destillation mit Kalk (O., PF., *B.* 7, 932; *B.* **8**, 886) in CO_2 und m-Kresol. — $K_2C_9H_6O_5 + H_2O$ (O., PF., *B.* **7**, 932). — $CuC_9H_6O_5$. Amorpher grünlicher Niederschlag (O., PF., *B.* 7, 933). — $Ag_2C_9H_6O_5$. Käsiger Niederschlag (O., PF., *B.* **7**, 933). — $CaC_9H_6O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallinisch (O., PF., *B.* 7, 932). — $BaC_9H_6O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser (O., PF., *B.* 7, 932).

CH_3; CO_2H; HO; CO_2H

6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure (s. o.) mit Methyljodid und Äther im Druckrohr bei 100° (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* **8**, 885). — Gelbliche Tafeln. F: 108°. Sublimierbar.

6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure-äthylester-(3) $C_{11}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Methenyl-bis-acetessigesters (Bd. III, S. 849) (gelöst in wenig Alkohol) mit 3 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat auf dem Wasserbade (CLAISEN, *A.* **297**, 40). Beim Kochen des Kaliumsalzes des Diäthylesters der 6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure (s. u.) mit Wasser (MEISTER, *B.* **26**, 356). — Blättchen (aus siedender 30%iger Essigsäure), Nadeln (aus heißem Toluol). F: 176—177° (M.), 185—186° (CL.). Schwer löslich in kaltem, mäßig in heißem Wasser (CL.). Die alkoh. Lösung wird mit $FeCl_3$ rotviolett (CL.). — Spaltet beim Kochen CO_2 ab unter Bildung von 4-Oxy-2-methylbenzoesäure-äthylester (S. 215) (CL.). — $NaC_{11}H_{11}O_5 + 3 H_2O$. Prismen (aus Wasser). Wird bei 100° im Vakuum wasserfrei; schmilzt bei 230—231° unter Zersetzung (CL.). — $AgC_{11}H_{11}O_5$ (M.; CL.). Nadeln (aus Wasser). — $Ba(C_{11}H_{11}O_5)_2 + 4 H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (CL.).

6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung der 6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure (s. o.) mit konz. Schwefelsäure (MEISTER, *B.* **26**, 354). Man versetzt die alkoh. Lösung der 6-Oxy-4-methylisophthalsäure mit der zur Bildung des Kaliumsalzes erforderlichen Menge alkoh. Kalis und kocht mit der berechneten Menge Äthylbromid (M., *B.* **26**, 355). Durch Erhitzen des Silbersalzes des 6-Oxy-4-methyl-isophthalsäure-äthylesters-(3) (s. o.) mit Äthyljodid im Druckrohr auf 100° (CLAISEN, *A.* **297**, 44). — Plättchen (aus Ligroin). F: 45° (M.), 50—51° (CL.). Kp_{465}: 288—289°; Kp_{110}: 242—243° (M.). — $NaC_{13}H_{15}O_5$. Krystallbrei (M.). — $KC_{13}H_{15}O_5$ (M.).

11. ***6-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4), 5-Oxy-4-methyl-isophthalsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim gelinden Schmelzen des Kaliumsalzes der durch mehrstündigee Erhitzen von 4-Methyl-isophthalsäure (Bd. IX, S. 863) mit Pyroschwefelsäure auf 160—170° entstandenen (nicht isolierten) Sulfonsäure mit KOH (JACOBSEN, *B.* **14**, 2114). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter beginnender Zersetzung nahe über 270°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° bis 225° kein CO_2 ab.

[Formel: Benzolring mit CH_3, HO, CO_2H, CO_2H]

12. ***2-Oxy-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2-Oxy-5-methyl-isophthalsäure, 2-Oxy-uvitinsäure***[1]), „β-Oxyuvitinsäure" $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim anhaltenden Schmelzen (bei mäßiger Hitze) von Mesitol (Bd. VI, S. 518) mit Kaliumhydroxyd (JACOBSEN, *A.* **195**, 274, 285; **206**, 201). Neben anderen Produkten bei anhaltendem Schmelzen von 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure mit Kaliumhydroxyd bei mäßiger Hitze (J., *A.* **195**, 285; **206**, 201). Beim Erwärmen von 2-Methoxy-uvitinsäure (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2542). Aus 2-Amino-uvitinsäure (Syst. No. 1908) durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser (BÖTTINGER, *B.* **9**, 809; *A.* **189**, 181). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 235° (korr.) unter Zersetzung (U., BR.). 100 Tle. Wasser lösen bei 12° 0,13 Tle., bei Siedehitze 5,2 Tle. Säure (J., *A.* **195**, 287). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther (J., *A.* **195**, 288), ziemlich in siedendem Chloroform (Bö., *B.* **13**, 1934), sehr wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (Bö., *B.* **9**, 810; *A.* **189**, 181), unlöslich in Benzin, Benzol (J., *A.* **195**, 288) und Ligroin (Bö., *B.* **13**, 1934). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrote Färbung (J., *A.* **195**, 287). — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in CO_2 und p-Kresol (J., *B.* **13**, 2051; *A.* **206**, 195). — $Ag_2C_9H_6O_5$. Prismen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (Bö., *A.* **189**, 182). — Cadmiumsalz. Nadeln oder Blättchen. In kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich (J., *A.* **195**, 288).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, CH_3, CO_2H]

2-Methoxy-uvitinsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus $1^1.3^1$-Dioxy-2-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 1127) in Natronlauge durch eine kalte konz. wäßr. Lösung von $KMnO_4$ (ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2542). — Schmilzt nach dem Umlösen aus Benzol bei 180° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, heißem Wasser, schwer in Benzol, Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure die 2-Oxy-uvitinsäure. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in der Wärme Methoxytrimesinsäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CO_2H)_3$ (S. 581).

2-Oxy-uvitinsäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 2-Oxy-uvitinsäure (s. o.) (JACOBSEN, *A.* **195**, 287). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Unlöslich in Wasser.

13. ***4-Oxy-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4-Oxy-5-methyl-isophthalsäure, 4-Oxy-uvitinsäure***[1]), „α-Oxyuvitinsäure" $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von o-Kresolkalium mit CO_2 unter Druck auf ca. 220° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 65316; *Frdl.* **3**, 829). Beim Schmelzen von 5-Methyl-isophthalsäure-sulfonsäure-(4) (JACOBSEN, *A.* **206**, 188) oder dem entsprechenden Sulfinid (Syst. No. 4330) (J., *A.* **206**, 188; HALL, REMSEN, *Am.* **2**, 137) mit KOH. Aus 4-Amino-uvitinsäure (Syst. No. 1908) durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser (BÖTTINGER, *B.* **9**, 808; *A.* **189**, 177; *B.* **13**, 1934). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 278° (Zers.) (Bö., *B.* **13**, 1935; ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 358), bei raschem Erhitzen bei etwa 290° unter Zersetzung (J., *A.* **206**, 189), bei 294—295° (H., RE.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther (J., *A.* **206**, 188), schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (Bö., *B.* **9**, 809; *A.* **189**, 178), siedendem Benzol, Petroläther (Bö., *B.* **13**, 1935) und $CHCl_3$ (Bö., *B.* **13**, 1935; J., *A.* **206**, 188). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (Bö., *A.* **189**, 178). — Wird von Natrium + Amylalkohol zu α-Methylpimelinsäure (Bd. II, S. 695) reduziert (EINHORN, EHRET, *A.* **295**, 177). Über die Einw. von PCl_5 auf 4-Oxy-uvitinsäure vgl. ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 360. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° o-Kresol (J., *A.* **206**, 194). 4-Oxy-uvitinsäure gibt mit Formaldehyd die Verbindung [Formel: Benzolring mit CH_3, $—O \cdot CH_2$, $HO_2C \cdot$, $-CO \cdot O$] (Syst. No. 2895) (Chem. Fabr. SCHERING,

[Formel: Benzolring mit CO_2H, CH_3, CO_2H, OH]

[1]) Bezifferung der Uvitinsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 864 Anm.

D. R. P. 158716; *C.* **1905** I, 784). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung 5-Benzolazo-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (Syst. No. 2143) (BLANK, *B.* **26**, 603). — $Ag_2C_9H_6O_5$. Nadeln (Bö., *A.* **189**, 179). — $Ca(C_9H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser (J., *A.* **206**, 190). — $CaC_9H_6O_5 + 2H_2O$. Krystalle (J., *A.* **206**, 190). — $CaC_9H_6O_5 + 4(?)H_2O$ (H., RE.). — $Ca_3(C_9H_5O_5)_2$. Amorph, fast unlöslich (J., *A.* **206**, 190).

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 4-Oxy-uvitinsäure (JACOBSEN, *A.* **206**, 192). Beim Erwärmen der methylalkoholischen Lösung der 4-Oxy-uvitinsäure mit konz. Schwefelsäure auf 50° (BÖTTINGER, *B.* **13**, 2345). Aus dem 4-Oxy-uvitinsäuredichlorid (s. u.) und Methylalkohol (ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 358). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 128° (J.), 129—130° (Bö., *B.* 13, 2345), 132° (A., R.). Mit Wasserdampf flüchtig (Bö., *B.* **13**, 1935).

Monoäthylester $C_{11}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem (nicht rein erhaltenen) Diäthylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 4-Oxy-uvitinsäure (JACOBSEN, *A.* **206**, 193). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. Schwer löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Ca(C_{11}H_{11}O_5)_2$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-uvitinsäuredichlorid und Alkohol (ANSCHÜTZ, ROBITSEK, *A.* **346**, 358). — Nadeln (aus Ligroin). F: 62°.

Dichlorid $C_9H_6O_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(COCl)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-uvitinsäure und PCl_5 in Petroläther (A., R., *A.* **346**, 358). — Nadelbüschel (aus Benzol). F: 67—68°. Zersetzt sich bei der Destillation auch unter stark vermindertem Druck. Ist an der Luft ziemlich beständig.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_5$.

1. ***2-Oxy-phenylbernsteinsäure*** $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 6 Stdn. 50 g Cumarin (Syst. No. 2464), gelöst in 1500 ccm Alkohol, mit der Lösung von 30 g KCN in 150 g Wasser, verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in wenig Wasser, schüttelt mit Äther aus, erwärmt die mit 5 g KOH versetzte Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade, säuert an und schüttelt mit Äther aus; zur Reinigung wird das Bariumsalz oder das Acetylderivat dargestellt (BREDT, KALLEN, *A.* **293**, 366). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt (rasch erhitzt) gegen 150° unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther usw. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — $CaC_{10}H_8O_5$. Nädelchen. — $BaC_{10}H_8O_5$. Schüppchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

2. ***a-Oxy-a-phenyl-bernsteinsäure, a-Phenyl-äpfelsäure*** $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Phenylmaleinsäureanhydrid, wenn man 10 g Phenylbernsteinsäure mit 11 g PBr_3 und 16 g (allmählich zugesetztem) Brom erhitzt und das Produkt langsam in 50 g heißes Wasser tropft. Man trennt beide Körper durch $CHCl_3$, welches in der Kälte nur das Anhydrid löst (ALEXANDER, *A.* **258**, 76). — Mikroskopische Prismen (aus $CHCl_3$). F: 187—188°. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,57 Tle. Leicht löslich in Äther.

3. ***a'-Oxy-a-phenyl-bernsteinsäure, β-Phenyl-äpfelsäure*** $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* β-Phenyl-äpfelsäure-β-äthylester-α-nitril entsteht beim Eintragen von Salzsäure (D: 1,15) in ein Gemisch von in Äther gelöstem Phenylformylessigsäureäthylester $OHC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1290) und KCN; man kocht das Reaktionsprodukt mit überschüssiger konz. Salzsäure, wodurch neben β-Phenyl-äpfelsäure-β-äthylester zugleich freie Phenyläpfelsäure gebildet wird (ALEXANDER, *A.* **258**, 80). — Krystalle (aus Äther). Erweicht bei 150° und ist bei 160° geschmolzen. Unlöslich in kaltem $CHCl_3$, CS_2 und Ligroin. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 37,35 Tle. — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Phenylmaleinsäureanhydrid.

β-Phenyl-äpfelsäure-β-äthylester $C_{12}H_{14}O_5 = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorstehenden Artikel. — Flüssig. — Wird von kalter Kalilauge zur Säure verseift; beim Kochen mit Kalilauge entsteht Phenylessigsäure (ALEXANDER, *A.* **258**, 81).

β-Phenyl-äpfelsäure-β-äthylester-α-nitril, α-Phenyl-β-cyan-hydracrylsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3N = NC \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht durch Addition wasserfreier Blausäure an die β-Form des Phenylformylessigsäureäthylesters (BÖRNER, *C.* **1900** I, 123; vgl. ALEXANDER, *A.* **258**, 80). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 127—128°; schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol (B.). — Gibt beim Verseifen mit Alkali Ameisensäure und Phenylessigsäure (B.).

4. *α-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, β-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-methacrylsäure, α-[2.4.5-Trioxy-benzal]-propionsäure, 2.4.5-Trioxy-α-methyl-zimtsäure* $C_{10}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH:C(CH$_3$)·CO$_2$H; ring with OH, HO, OH

2.4.5-Trimethoxy-α-methyl-zimtsäure $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Asarylaldehyd (Bd. VIII, S. 389) mit Propionsäureanhydrid + Natriumpropionat auf 150°, neben Asaron (Bd. VI, S. 1129) (GATTERMANN, EGGERS, *B.* **32**, 290). — Krystalle (aus Alkohol). F: 157°.

5. *α-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-α-propylen-β-carbonsäure, β-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-methacrylsäure, α-[3.4.5-Trioxy-benzal]-propionsäure, 3.4.5-Trioxy-α-methyl-zimtsäure* $C_{10}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CH:C(CH$_3$)·CO$_2$H; ring with HO, OH, OH

3.4.5-Trimethoxy-α-methyl-zimtsäure $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 391), Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium im geschlossenen Rohr bei 140—150° (MAUTHNER, *B.* **41**, 2532). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 157—158°. Leicht löslich in warmem Wasser und Benzol, schwerer in Ligroin.

6. *β-[4-Oxy-phenyl]-isobernsteinsäure, 4-Oxy-benzylmalonsäure* $C_{10}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$.

4-Methoxy-benzylmalonsäure-amid-nitril, Anisylcyanacetamid $C_{11}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anisaldehyd, Cyanessigester und NH_3 neben dem NH_4-Salz des 2.6-Dioxy-4-[4-methoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. **3364**) (GUARESCHI, *C.* **1902** II, 700). — Farblose Nadeln. F: 172°. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol.

7. *β-Oxy-β-phenyl-isobernsteinsäure, β-Oxy-benzylmalonsäure* $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$.

Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Natriumsalz des Dimethylesters scheidet sich aus beim Versetzen einer äther. Lösung von Benzalmalonsäuredimethylester mit Natriummethylat (LIEBERMANN, *B.* **26**, 1877); man kocht 1 Tl. des durch kaltes Wasser aus dem Natriumsalz ausgeschiedenen Esters mit 1,7 Tln. krystallisiertem Barythydrat und 15 Tln. Wasser 2—3 Stdn. (L., *B.* **27**, 290). — Krystallpulver (aus Äther). Schmilzt bei 115° unter Zerfall in Benzalmalonsäure (Bd. IX, S. 891) und Methylalkohol. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in kaltem Wasser, sehr schwer in Benzol und CS_2. — $BaC_{11}H_{10}O_5 + 2H_2O$.

Äthyläthersäure $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Natriumsalz des Diäthylesters (s. u.) scheidet sich aus beim Versetzen einer äther. Lösung von Benzalmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylatlösung (LIEBERMANN, *B.* **26**, 1877); man verseift den nach Zugabe von kaltem Wasser entstandenen Ester durch Kochen mit Barytwasser (L., *B.* **27**, 291). — Zerfällt bei 120° in Benzalmalonsäure (Bd. IX, S. 891) und Alkohol. — $BaC_{12}H_{12}O_5 + 3H_2O$.

Dimethylester der Methyläthersäure $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. bei der Methyläthersäure. — $NaC_{13}H_{15}O_5$ (L., *B.* **26**, 1877).

Diäthylester der Äthyläthersäure $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Äthyläthersäure. — Öl (L., *B.* **26**, 1877). — Reagiert mit Malonsäureester unter Bildung von β-Phenyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. IX, S. 999) (STAUDINGER, *C.* **1903** II, 943; *A.* **341**, 110). — $NaC_{16}H_{21}O_5$. Pulver (L.).

8. *α-Oxy-benzylmalonsäure, Benzyltartronsäure* $C_{10}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben wenig Zimtsäure beim Behandeln von Benzylchlormalonsäurediäthylester (Bd. IX, S. 870) mit Kalilauge oder besser mit Baryt (CONRAD, *A.* **209**, 245). Durch Verseifen von Benzylbrommalonsäuredimethylester mit Natronlauge, neben etwas Zimtsäure (C., REINBACH, *B.* **35**, 1821). — Prismen. Schmilzt bei 147° (unter Zerfall in CO_2 und α-Oxy-β-phenyl-propionsäure) (C.; C., R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,5\times10^{-3}$ (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 454). — **Calciumsalz** (C.). — **Bariumsalz.** Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in heißem Wasser (C.).

9. ***β-Oxy-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure, β-[2-Carboxy-phenyl]-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Acetophenon-2.ω-dicarbonsäure (Syst. No. 1337) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam, säuert an und löst das entstandene Lacton $C_6H_4\langle{}^{CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{CO}\rangle O$ (Syst. No. 2619) in Barytwasser (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 1558, 2202). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig, sondern geht sofort in ihr Lacton über (G., M., *B.* **10**, 2201). Erhitzt man ihre Salze auf 220—240°, so entstehen Salze der Zimtsäure-o-carbonsäure (Bd. IX, S. 898) (G., M., *B.* **10**, 2203). — $Ag_2C_{10}H_8O_5$. Amorpher Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser (G., M., *B.* **10**, 2202). — $BaC_{10}H_8O_5 + 2H_2O$. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (G., M., *B.* **10**, 2202).

10. ***α-Oxy-p-tolylmalonsäure, p-Tolyltartronsäure*** $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäure-dimethylester (Bd. III, S. 768) und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure neben Di-p-tolyl-malonsäure-dimethylester (GUYOT, ESTÈVA, *C. r.* **148**, 565). — Krystalle. F: 72°. Kp_{11}: 175°.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäurediäthylester (Bd. III, S. 769) und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure neben Di-p-tolyl-malonsäure-diäthylester (G., E., *C. r.* **148**, 565). — Prismen. F: 41°. Kp_9: 180°.

11. ***6-Oxy-2.4-dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 6-Oxy-2.4-dimethyl-isophthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet etwas Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Tl. der Ketoform des 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters (Syst. No. 1452) und 1 Tl. Äther, läßt 24 Stdn. stehen, führt den entstandenen 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1332) in das Dibromid über, erhitzt dieses auf 120° und verseift den entstandenen Diäthylester (s. u.) mit alkoh. Kali (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 106, 108). — Nädelchen. Schmilzt bei 228°, dabei in CO_2 und symm. m-Xylenol zerfallend. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Benzol und $CHCl_3$. $FeCl_3$ bewirkt eine weinrote Färbung.

(Formel: CO_2H; HO—; —CH_3; —CO_2H; CH_3)

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = HO\cdot C_6H(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°; siedet unter 30 mm Druck bei 258°; leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Alkohol und Eisessig; färbt sich mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung weinrot (KN., KL., *A.* **281**, 108).

4. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_5$.

1. ***γ-Oxy-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, γ-Oxy-γ-phenyl-brenzweinsäure, [α-Oxy-benzyl]-bernsteinsäure, γ-Phenyl-itamalsäure*** $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende γ-Phenyl-itamalsäure*** $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen durch Neutralisieren der wäßr. Lösungen von d-Phenylparaconsäure (Syst. No. 2619) mit Basen in der Wärme (KREUTZ, *A.* **321**, 139). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +25,15° (0,3250 g d-Phenylparaconsäure, mit heißer Natronlauge neutralisiert und nach dem Erkalten auf 20 ccm aufgefüllt). — $BaC_{11}H_{10}O_5 + H_2O$. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser.

b) ***Linksdrehende γ-Phenyl-itamalsäure*** $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Salze werden durch Neutralisieren der wäßr. Lösungen von l-Phenylparaconsäure mit Basen in der Wärme gebildet (K., *A.* **321**, 133, 135). — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —17,19° (1 g l-Phenylparaconsäure, gelöst in 5 ccm Natronlauge in der Wärme und die Lösung mit 15 ccm Wasser verdünnt). — $BaC_{11}H_{10}O_5 + H_2O$. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser. Linksdrehend.

c) ***Inaktive γ-Phenyl-itamalsäure*** $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Ist nur in Form von Salzen bekannt; sie entstehen beim Erhitzen von Phenylparaconsäure mit den entsprechenden Basen (FITTIG, JAYNE, *A.* **216**, 112). — In den Lösungen der Salze erzeugt Salzsäure einen Niederschlag von Phenylparaconsäure (F., JA.). Geschwindigkeit des Übergangs in Phenylparaconsäure: HJELT, *B.* **25**, 3174. — Salze: F., J. $Ag_2C_{11}H_{10}O_5$. Flockiger Niederschlag, der beim Schütteln krystallinisch wird. — $CaC_{11}H_{10}O_5$.

Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser. — $BaC_{11}H_{10}O_5+2H_2O$. Vierseitige Tafeln. Schwer löslich in kaltem sowie in heißem Wasser.

β-Monoäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei halbstündigem Kochen des Phenylparaconsäureäthylesters mit verd. Ammoniak (ERDMANN, *B.* 17, 417). — Öl. — Reagiert sauer. Geht beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Phenylparaconsäureäthylester über. — $HO\cdot CuC_{13}H_{15}O_5$. Blaugrüner Niederschlag. Geht bei 120° in $CuC_{12}H_{14}O_5$ über.

γ-[3-Nitro-phenyl]-itamalsäure $C_{11}H_{11}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz $BaC_{11}H_9O_7N$ entsteht beim Kochen von 3-Nitro-phenylparaconsäure mit NH_3 und $BaCl_2$ (SALOMONSON, *R.* 6, 5).

γ-[4-Nitro-phenyl]-itamalsäure $C_{11}H_{11}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-phenylparaconsäure mit NH_3 und $BaCl_2$ fällt γ-[4-nitrophenyl]-itamalsaures Barium aus; man zerlegt in der Kälte durch HCl und schüttelt mit Äther aus (SALOMONSON, *R.* 6, 10). — Amorph. — Geht schon bei 100° in 4-Nitro-phenylparaconsäure über. — $BaC_{11}H_9O_7N$. Krystallinisch. Unlöslich in siedendem Wasser.

2. ***a-Oxy-γ-phenyl-propan-a.β-dicarbonsäure, a-Oxy-γ-phenyl-brenzweinsäure, a'-Oxy-a-benzyl-bernsteinsäure, β-Benzyl-äpfelsäure*** $C_{11}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-a-benzyl-buttersäure (S. 277) mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (DOEBNER, KERSTEN, *B.* 38, 2739). — Krystallpulver (aus Äther-Petroläther). F: 155°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwer in Petroläther. — Gibt bei schnellem Erhitzen auf 200° Phenylitaconsäure (Bd. IX, S. 899). — $CuC_{11}H_{10}O_5 + 1^1/_2H_2O$. Blaue Krystalle. — $Ag_2C_{11}H_{10}O_5$. Pulver. — $CaC_{11}H_{10}O_5$. Krystallinisch. Löslich in warmem Wasser. — $SrC_{11}H_{10}O_5$. Krystallinisch. Löslich in warmem Wasser. — $BaC_{11}H_{10}O_5$. Krystallinisch. Löslich in warmem Wasser. — $PbC_{11}H_{10}O_5 + H_2O$. Flockiger Niederschlag.

3. ***β-[4-Oxy-phenyl]-propan-a.γ-dicarbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-glutarsäure*** $C_{11}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von diazotierter β-[4-Amino-phenyl]-glutarsäure in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbade (KÖTZ, *J. pr.* [2] 75, 515). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 154—155°.

4. ***γ-Oxy-γ-[2-carboxy-phenyl]-buttersäure*** $C_{11}H_{12}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Phthalid-β-propionsäure-(3)

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\ \\CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}\right>O$$

(Syst. No. 2619) mit Barytwasser (ROSER, *B.* 17, 2773). — $Ag_2C_{11}H_{10}O_5$.

5. ***a-Oxy-β-m-tolyl-isobernsteinsäure, a-Oxy-m-tolubenzyl-malonsäure, m-Xylyltartronsäure*** $C_{11}H_{12}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von m-Xylylchlormalonsäurediäthylester (Bd. IX, S. 883) mit alkoh. Kali (POPPE, *B.* 23, 112). — Die Säure, aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sofort in m-Xylylglykolsäure und CO_2. — $CaC_{11}H_{10}O_5$.

6. ***a-Oxy-2.3- oder 3.4-dimethyl-phenylmalonsäure, 2.3- oder 3.4-Dimethyl-phenyltartronsäure*** $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der des Diäthylesters (s. u.) (GUYOT, ESTÉVA, *C. r.* 148, 566). — Nadeln. F: 94,5°. Kp_{11}: 185°.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_5 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Mesoxalsäure-diäthylester und o-Xylol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben 2.3.2'.3'- oder 3.4.3'.4'-Tetramethyl-diphenylmalonsäurediäthylester (Bd. IX, S. 943) (GUYOT, ESTÉVA, *C. r.* 148, 565). — Krystallmasse. F: 35°. Kp_{13}: 193°.

7. ***4-Oxy-5-isopropyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (?)*** $C_{11}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2-Oxy-3-isopropyl-benzoesäure beim Behandeln von o-Isopropyl-phenol mit Natrium und CO_2 bei 150° (FILETI, *G.* 16, 128). — Mikroskopische Krystalle (aus verd. Eisessig). Schmilzt unter Schwärzung gegen 295°. Unlöslich in Petroläther, Chloroform, Benzol, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid kirschrot gefärbt.

[Formel: Benzolring mit CO_2H oben, $(CH_3)_2CH-$ links, $-CO_2H$ rechts, OH unten]

5. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_5$.

1. ***β-Oxy-δ-phenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, β-Oxy-α-benzyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht äquimolekulare Mengen Acetondicarbonsäurediäthylester, Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol bis zur neutralen Reaktion, reduziert das erhaltene Estergemisch mit Aluminiumamalgam, verseift und fällt Nebenprodukte mit Kupferacetat; die Lösung gibt bei Behandlung mit H_2S *β*-Oxy-*α*-benzyl-glutarsäure (FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 2000). — Zu Krusten verwachsene Kryställchen (aus Äther-Petroläther). Schmilzt bei 126—128° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. — $BaC_{12}H_{12}O_5 + H_2O$. Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. ***β-[α-Oxy-benzyl]-propan-α.γ-dicarbonsäure, β-[α-Oxy-benzyl]-glutarsäure*** $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen der *γ*-Phenyl-butyrolacton-*β*-essigsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2 \\ O\text{———————}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) mit starken Basen (FITTIG, SALOMON, *A.* **314**, 68). — Die freie Säure geht sofort in die Phenylbutyrolactonessigsäure über. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_5$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $CaC_{12}H_{12}O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (aus Wasser durch Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $BaC_{12}H_{12}O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (aus Wasser durch Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. ***γ-Oxy-α-phenyl-butan-α.β-dicarbonsäure, γ-Methyl-α-phenyl-itamalsäure*** $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen von *α*-Phenyl-*γ*-valerolacton-*β*-carbonsäure $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\text{———}CH\cdot CO_2H \\ O\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) mit starken Basen (WELTNER, *B.* **18**, 791). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig; Säuren fällen aus den Lösungen der Salze *α*-Phenyl-*γ*-valerolacton-*β*-carbonsäure. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_5$.

4. ***γ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α-Methyl-α-[α-oxy-benzyl]-bernsteinsäure, β-Methyl-γ-phenyl-itamalsäure*** $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz bezw. das Calciumsalz entstehen bei 1-stdg. Kochen von *β*-Methyl-*γ*-phenyl-paraconsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2 \\ O\text{————————}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) mit Barytlösung bezw. Kalkwasser (FITTIG, LIEBMANN, *A.* **255**, 267). — $Ag_2C_{12}H_{12}O_5$. Flockiger Niederschlag. — $CaC_{12}H_{12}O_5 + H_2O$. Spieße. — $BaC_{12}H_{12}O_5$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

5. ***α-[2-Oxy-phenyl]-butan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-[2-oxy-benzyl]-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{14}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Cumarin-[α-propionsäure]-(3) $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} O\text{—}CO \\ CH\!:\!C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) mit Natriumamalgam, unter zeitweisem Neutralisieren des Alkalis durch verd. Schwefelsäure (FITTIG, BROWN, *A.* **255**, 289). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 145—150°, dabei in die Verbindung $C_{12}H_{12}O_4$ (s. u.) übergehend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in CS_2 und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $CaC_{12}H_{12}O_5$. Amorph. — $BaC_{12}H_{12}O_5$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Verbindung $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} O\text{ — }CO \\ CH_2\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} OH\quad OC\cdot O\cdot CO \\ CH_2\cdot HC\text{——}CH\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von *α*-Methyl-*α'*-[2-oxy-benzyl]-bernsteinsäure auf 120° (FITTIG, BROWN, *A.* **255**, 289). — Amorph. Geht durch Kochen mit Wasser in die Säure über.

6. ***α-Oxy-α-phenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α-Methyl-α'-[α-oxy-benzyl]-bernsteinsäure, α-Methyl-γ-phenyl-itamalsäure*** $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz bezw. das Bariumsalz entstehen beim Neutralisieren der *α*-Methyl-*γ*-phenyl-paraconsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CH_3 \\ O\text{——————}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) mit Calciumcarbonat bezw. Bariumcarbonat in der Wärme (FITTIG, PENFIELD, *A.* **216**, 119; F., LIEBMANN, *A.* **255**, 257). — Die freie Säure ist nicht bekannt; die Salze liefern beim Ansäuern *α*-Methyl-*γ*-phenyl-paraconsäure. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag.

Unlöslich in Wasser. — $CaC_{12}H_{12}O_5 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $BaC_{12}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

7. *β-[4-Oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-isobernsteinsäure, 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzylmalonsäure* $C_{12}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$$HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$$

β-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-isobernsteinsäure, 3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-benzylmalonsäure $C_{12}H_{12}O_5Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonester und 2[1]-Chlor-3.6-dibrom-5-oxy-1.2.4-trimethylbenzol in Benzollösung auf dem Wasserbade; man verseift durch Lösen in Alkali und längeres Stehenlassen der Lösung (STEPHANI, *B.* **34**, 4289). — Sehr leicht löslich in Eisessig, sonst schwer löslich. — Beim Erhitzen auf 175° entsteht *β*-[3.6-Dibrom-4-oxy-2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure (S. 280).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_5Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Blättchen (aus Ligroin). F: 92—93°; ziemlich schwer löslich in Äther und Petroläther, sonst leicht löslich (STEPHANI, *B.* **34**, 4290).

6. γ-Oxy-γ-[4-isopropyl-phenyl]-propan-α.β-dicarbonsäure, [α-Oxy-4-isopropyl-benzyl]-bernsteinsäure, γ-[4-Isopropyl-phenyl]-itamalsäure $C_{14}H_{18}O_5 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von γ-[4-Isopropyl-phenyl]-paraconsäure (Syst. No. 2619) mit Natronlauge (HJELT, *Öf. Fi.* **37**, 174). — $CaC_{14}H_{16}O_5$. — $BaC_{14}H_{16}O_5$.

7. Oxy-carbonsäure $C_{15}H_{20}O_5 = (HO)_2C_6(CH_3)_2(CH_2\cdot CH\cdot OH)(CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H)$. Als Ketoform hiervon $HO\cdot HC<\frac{C(CH_3)=C\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH}{OC\cdot C(CH_3)=C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H}$ wird die Oxysantoninsäure (Syst. No. 1436) angesehen.

8. α-Oxy-ζ-methyl-α-phenyl-heptan-γ.γ-dicarbonsäure, α-Isoamyl-β-[α-oxy-benzyl]-isobernsteinsäure, γ-Oxy-α-isoamyl-γ-phenyl-[äthylmalonsäure] $C_{16}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion einer durch zeitweiligen Zusatz von H_2SO_4 stets sauer gehaltenen Lösung von Isoamyl-phenacyl-malonsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_5H_{11})(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1340) in Alkohol mit Natriumamalgam (PAAL, HOFFMANN, *B.* **23**, 1503). — Öl. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Zerfällt bei der Destillation in α-Isoamyl-γ-phenyl-butyrolacton (Syst. No. 2463), CO_2 und H_2O.

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_5$.

1. *α'-Oxy-α-phenyl-maleinsäure* $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5\cdot C(CO_2H):C(OH)\cdot CO_2H$. Derivate, die sich auch von der desmotropen Form $C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$ (Phenyloxalessigsäure) ableiten lassen, s. Syst. No. 1337.

α'-Äthoxy-α-phenyl-maleinsäure $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot C(CO_2H):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Äthoxy-phenyl-maleinimid $C_6H_5\cdot C<\frac{C(O\cdot C_2H_5)-CO}{CO-NH}$ (Syst. No. 3240) mit Sodalösung (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 66, 81). — Die freie Säure ist nicht bekannt; beim Ansäuern der Salze mit HCl fällt sofort das Anhydrid (Syst. No. 2533) aus. — $(NH_4)_2C_{12}H_{10}O_5$. Tafeln. Schmilzt bei 144—146° unter Gasentwicklung. — $Na_2C_{12}H_{10}O_5$ (bei 145°). Krystallpulver. — $BaC_{12}H_{10}O_5 + H_2O$.

α'-Benzoyloxy-α-phenyl-maleinsäure-α'-äthylester-α-nitril, α-Benzoyloxy-β-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{19}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(CN):C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenyl-cyanbrenztraubensäureäthylester (Syst. No. 1337) beim Kochen mit Benzoylchlorid (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 79). — Säulen (aus Alkohol). F: 102—103°.

2. ***2-Oxy-benzalmalonsäure, Salicylalmalonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

2-Methoxy-benzalmalonsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd-methyläther, Malonsäure und Eisessig bei 100° (STUART, *Soc.* **53**, 142). — Schmilzt unter Aufschäumen bei 178°. — Bei 1-stdg. Kochen mit Wasser zerfallen ca. 76—78% der Säure in Salicylaldehyd-methyläther und Malonsäure und ca. 8—9% in 2-Methoxy-zimtsäure und CO_2.

2-Methoxy-benzalmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Salicylaldehyd-methyläther und Malonester beim Stehen in Gegenwart von Piperidin (KNOEVENAGEL, GROOS, *B.* **31**, 2594). — Flüssig. Kp_{14}: 193—195°.

Glykosidosalicylalmalonsäure-diäthylester $C_{20}H_{26}O_{10} = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Siehe bei Helicin, Syst. No. 4776.

2-Oxy-benzalmalonsäure-mononitril, Salicylalcyanessigsäure, 2-Oxy-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Cyanessigsäure in wäßr. Lösung in Gegenwart von Alkalien (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 189252; *C.* **1908** I, 74). — Beim Kochen mit Mineralsäuren entsteht Cumarin-carbonsäure-(3) $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH:C \cdot CO_2H \\ O \text{---} CO \end{matrix} \right.$ (Syst. No. 2619).

2-Oxy-benzalmalonsäure-dinitril, Salicylalmalonitril $C_{10}H_6ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Malonitril in absol. Alkohol mit Natriumäthylat (HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 344). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 183—184°.

3. ***3-Oxy-benzalmalonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, 3-Oxy-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd und Cyanessigsäure in Eisessig beim Erhitzen am Rückflußkühler (FIQUET, *Bl.* [3] **25**, 594). — Spaltet beim Erhitzen im Vakuum CO_2 ab unter Bildung von m-Cumarsäurenitril (F.). — $NaC_{10}H_6O_3N$. Gelbliche Tafeln. F: 224°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser; löslich in Alkalien; schmeckt bitter; wurde unter dem Namen Zymphen als Magen- und Darmantisepticum empfohlen (*C.* **1906** I, 387; **1907** I, 581).

4. ***4-Oxy-benzalmalonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

4-Methoxy-benzalmalonsäure, Anisalmalonsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und neutralem malonsaurem Ammonium durch Eindampfen des mit etwas Alkohol überschichteten Gemisches auf dem Wasserbade bis gerade zur Trockne (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2607). Aus äquimolekularen Mengen Anisaldehyd und Malonsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade in Gegenwart von $^1/_{20}$ Mol.-Gew. Amylamin (K., D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702). — Gelbliche Flocken. Schmilzt bei 185—190° unter starkem Aufschäumen. Geht beim Kochen mit Alkohol unter Verlust von CO_2 in Methyläther-p-cumarsäure über (K., *B.* **31**, 2607).

4-Methoxy-benzalmalonsäure-diäthylester, Anisalmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Anisaldehyd und Malonester bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, GROOS, *B.* **31**, 2594). — Krystalle (aus Alkohol). F: 38—40°. Leicht löslich in Alkohol, Äther.

4-Oxy-benzalmalonsäure-mononitril, 4-Oxy-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und Cyanessigsäure in Eisessig beim Erhitzen am Rückflußkühler (FIQUET, *Bl.* [3] **25**, 594). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum unter CO_2-Abspaltung p-Cumarsäurenitril.

4-Methoxy-benzalmalonsäure-mononitril, Anisalcyanessigsäure, 4-Methoxy-α-cyan-zimtsäure $C_{11}H_9O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anisaldehyd und Cyanessigsäure beim Erhitzen mit wenig Amylamin (KNOEVENAGEL, D. R. P. 164296, *C.* **1905** II, 1702). Aus dem 4-Methoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril (S. 521) mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 11). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 226° (B.), 227° (K.). Schwer löslich in $CHCl_3$ (B.). — $AgC_{11}H_8O_3N$. Niederschlag (B.).

4-Oxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, 4-Oxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Stehen von 10 g 4-Oxy-benzaldehyd und 18,5 g Cyanessigester, gelöst in wenig absol. Alkohol, mit Natriumäthylat

aus 0,025 g Natrium (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 534). — Krystalle (aus Eisessig). F: 162—163°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in absol. Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe, sehr leicht in Äther und Chloroform. — Beim Verseifen mit Natriumäthylat entsteht 4-β-Dioxy-benzylmalonsäure. Mit Brom und Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{16}O_3N_2Br$ (s. u.).

Verbindung $C_{19}H_{16}O_3N_2Br$. *B.* Aus 1 g 4-Oxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester, gelöst in Eisessig, und 0,75 g Brom (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 537). — Krystalle (aus Chloroform). F: 183°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin; löslich in warmem Wasser und in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe.

4-Methoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, Anisalcyanessigsäure-äthylester, 4-Methoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anisaldehyd und Cyanessigester in absol. Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 10) oder Piperidin (BERTINI, *G.* **31** I, 279). Aus 1 Mol.-Gew. Anishydramid (Bd. VIII, S. 75) in Alkohol und 4 Mol.-Gew. Cyanessigester in der Kälte (BECCARI, *C.* **1902** II, 740). Aus 1 Mol.-Gew. Anishydramid und 2 Mol.-Gew. Cyanessigester beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen bei Gegenwart von Schwefelsäure (BECC.). — Lichtgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 85° (BECH.; BECC.; BER.). Löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (BECH.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Anisaldehyd und Cyanessigester; gibt mit Brom β-Brom-4-methoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester (BECH.).

4-Acetoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, 4-Acetoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 1/2-stdg. Erhitzen von 1 g 4-Oxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril mit 3—4 g Essigsäureanhydrid (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 536). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 87,5°.

4-Methoxy-benzalmalonsäure-dinitril, Anisalmalonitril $C_{11}H_8ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und Malonitril in absol. Alkohol mit Natriumäthylat (HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 344). — Feine weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 110.

β-Brom-4-methoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, β-Brom-4-methoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CBr : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Anisalcyanessigsäureäthylester in Chloroform mit 2 Mol.-Gew. Brom (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 12). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

5. ***β-Oxy-benzalmalonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH) : C(CO_2H)_2$. Derivate, die sich auch von der desmotropen Form $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ (Benzoylmalonsäure) ableiten lassen, s. Syst. No. 1337.

β-Methoxy-benzalmalonsäure-methylester-nitril, β-Methoxy-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäuremethylesters (Syst. No. 1337) und Methyljodid (SCHMITT, *C. r.* **136**, 691). — F: 127—128°. — Liefert bei der Einw. von NH_3 β-Imino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-methylester (Syst. No. 1337). Reagiert analog mit Äthylamin.

β-Propyloxy-benzalmalonsäure-methylester-nitril, β-Propyloxy-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäuremethylesters und Propyljodid (SCH., *C. r.* **136**, 691; *Bl.* [3] **31**, 342). — Monoklin (WYRUBOW, *Bl.* [3] **31**, 342). F: 84°; löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, schwer löslich in Toluol (SCH.). — Liefert bei der Einw. von NH_3 β-Imino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-methylester (Syst. No. 1337); reagiert analog mit Äthylamin (SCH.).

β-Acetoxy-benzalmalonsäure-methylester-nitril, β-Acetoxy-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäuremethylesters und Acetylchlorid (SCH., *C. r.* **136**, 690; *Bl.* [3] **31**, 327). — Monoklin (WYRUBOW, *Bl.* [3] **31**, 328). F: 89°; D: 1,321; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol, schwer in Äther und Benzol, sehr wenig in Toluol, unlöslich in Ligroin (SCH.). — Wird durch siedendes Wasser, Alkalien und Säuren bei nicht zu langer Einw. in Essigsäure und Benzoylcyanessigsäuremethylester gespalten; längere Einw. von Kalilauge führt zu ω-Cyan-acetophenon (Syst. No. 1290), Benzoesäure und Essigsäure (SCH.). Bei der Einw. von NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur entsteht als Hauptprodukt die Ammoniumverbindung des Benzoylcyanessigsäuremethylesters neben Ammoniumacetat, Acetamid und β-Imino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-methylester (Syst. No. **1337**) (SCH.). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak bei 100° entstehen Benzamid und ω-Cyan-acetophenon (SCH.).

β-Benzoyloxy-benzalmalonsäure-methylester-nitril, β-Benzoyloxy-α-cyan-zimtsäure-methylester $C_{18}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäuremethylesters und Benzoylchlorid (SCH., *C. r.* **136**, 691; *Bl.* [3] **31**, 335). — Tafeln oder Prismen. Monoklin (WYRUBOW, *Bl.* [3] **31**, 335). F: 83°; D: 1,296; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, unlöslich in Ligroin (SCH.).

β-Methoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, β-Methoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäureesters und Methyljodid in Äther (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1592; SCHMITT, *C. r.* **136**, 691). — Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 106—107° (H., B.), 101,5° (SCH.). Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther (H., B.). — Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf die alkoh. Lösung entsteht β-Imino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester (H., B.).

β-Äthoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, β-Äthoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäureesters und Äthyljodid in Äther (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1593). — Krystalle. F: 86°. — Durch Einw. von alkoh. Kalilauge wird der Benzoylcyanessigsäureester regeneriert.

β-Propyloxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, β-Propyloxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (H., B., *C. r.* **130**, 1593). — Krystalle. F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

β-Butyryloxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, β-Butyryloxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäureäthylesters und Butyrylchlorid (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 337). — Ölige Flüssigkeit; erstarrt in flüssigem Methylchlorid, ohne zu krystallisieren. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

β-Benzoyloxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, β-Benzoyloxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{19}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des Benzoylcyanessigsäureäthylesters und Benzoylchlorid (SCH., *C. r.* **136**, 691; *Bl.* [3] **31**, 336). — Krystalle. F: 78—79°. D: 1,271. Leicht löslich, außer in Ligroin und Toluol.

2-Nitro-β-[2-nitro-benzoyloxy]-benzalmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{18}O_{10}N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ [1]. *B.* Aus Mononatrium-malonsäure-diäthylester oder besser Dinatrium-malonsäure-diäthylester und 2-Nitro-benzoylchlorid in Äther (BISCHOFF, RACH, *B.* **17**, 2789, 2795). — Rautenförmige Tafeln (aus Alkohol). F: 93°. Wird durch Natriumäthylatlösung in Natrium-2-nitro-benzoylmalonsäure-diäthylester und 2-Nitro-benzoesäure-äthylester zerlegt. Mit alkoh. Ammoniak entstehen 2-Nitro-benzamid, Malonsäurediäthylester und Malonamid. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

6. ***α-Oxy-β-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure, α-Oxy-zimtsäure-o-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(OH) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Phenylbrenztraubensäure-o-carbonsäure $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, Syst. No. 1337.

7. ***β-Oxy-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure, Oxymethylen-homophthalsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH \cdot OH) \cdot CO_2H$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CHO) \cdot CO_2H$ (α-Formyl-homophthalsäure) ableiten lassen, s. Syst. No. 1337.

[3-Nitro-benzoyloxy-methylen]-homophthalsäure-dimethylester $C_{19}H_{15}O_8N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus dem Natriumsalz des Oxymethylenhomophthalsäure-dimethylesters (Syst. No. 1337) in absol.-äther. Suspension mit 3-Nitro-benzoylchlorid unter Eiskühlung (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3262). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 139°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leichter in Benzol, ziemlich leicht in Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 140°.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* Aus Oxymethylenhomophthalsäuredimethylester in n-Kalilauge mit 3-Nitro-benzoylchlorid unter Zusatz von etwas Äther unter Eiskühlung (D., M., *B.* **41**, 3262). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 98°. Leichter löslich als die hochschmelzende Form. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 140°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_5$.

1. ***γ-[4-Oxy-phenyl]-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, γ-[4-Oxy-phenyl]-itaconsäure, 4-Oxy-benzalbernsteinsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von AUWERS, AUFFENBERG, *B.* **51**, 1087, sowie einer Privatmitteilung von AUWERS.

γ - [4 - Methoxy - phenyl] - itaconsäure - diamid, Anisalbernsteinsäure - diamid $C_{12}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man trägt 1 Mol.-Gew. heißer Natriumäthylatlösung in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthylencyanid und 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd ein und läßt einige Zeit stehen (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 9). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 255°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther. — $C_{12}H_{14}O_3N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 240°. — $C_{12}H_{14}O_3N_2 + HNO_3$. Nädelchen. F: 181°.

2. ***α-Oxy-γ-phenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, α-Oxy-γ-phenyl-itaconsäure, α'-Oxy-α-benzal-bernsteinsäure, Benzaläpfelsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH{:}C(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzal-lävulinsäure durch Einw. von Jod und Natronlauge (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 189). — Krusten (aus Wasser). F: 173° (Zers.).

3. ***β-Oxy-γ-phenyl-α-propylen-α.α-dicarbonsäure, β-Oxy-γ-phenyl-äthylidenmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH){:}C(CO_2H)_2$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ ableiten lassen, s. Syst. No. 1338.

β-Phenacetoxy-γ-phenyl-äthylidenmalonsäure-diäthylester $C_{23}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5){:}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ [1]). *B.* Entsteht neben Phenacetylmalonsäurediäthylester (Syst. No. 1338) beim Behandeln von Natrium-malonsäure-diäthylester (hergestellt aus 114 g Malonester, 15 g Natrium und 1 kg absol. Äther) mit 100 g Phenylessigsäurechlorid; nach mehrstündigem Kochen versetzt man mit Wasser, hebt die äther. Schicht ab, trocknet sie mit Na_2SO_4, verjagt den Äther und dann den Malonsäureester durch Destillieren im Vakuum und behandelt das von ausgeschiedenen Krystallen (F: 114—117°) abfiltrierte Prod. unter Kühlung mit 5%iger Natronlauge, wobei nur Phenacetylmalonsäureester gelöst wird (SCHOTT, *B.* **29**, 1987). Aus Natrium-phenacetylmalonsäurediäthylester und Phenylessigsäurechlorid + Äther (SCH.). — Öl. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt. Unlöslich in verd. Natronlauge. Die alkoh. Lösung färbt sich nach längerem Stehen mit $FeCl_3$ tiefrot durch Bildung von Phenacetylmalonsäurediäthylester. Zerfällt bei längerem Kochen mit Alkalien in Malonsäure, Phenylessigsäure und Alkohol. Mit essigsaurem Phenylhydrazin entstehen Phenylessigsäure-phenylhydrazid, 1-Phenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) und Malonsäurediäthylester.

β - Methoxy - γ - phenyl - äthylidenmalonsäure - methylester - nitril, β - Methoxy-γ - phenyl - α - cyan - crotonsäure - methylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot CH_3){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des Phenacetylcyanessigsäuremethylesters und CH_3I in Gegenwart von Äther (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1594). — Öl. — Mit Kalilauge wird der Phenacetylcyanessigsäureester leicht regeneriert. Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf die alkoh. Lösung entsteht β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-methylester (Syst. No. 1338).

β - Äthoxy - γ - phenyl - äthylidenmalonsäure - methylester - nitril, β - Äthoxy-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-methylester $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Silberverbindung des Phenacetylcyanessigsäuremethylesters und C_2H_5I in Äther (H., B., *C. r.* **130**, 1594). — Öl. — Verhält sich wie die vorhergehende Verbindung.

β-Äthoxy-γ-phenyl-äthylidenmalonsäure-äthylester-nitril, β-Äthoxy-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5){:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Silberverbindung des Phenacetylcyanessigsäureäthylesters in Äther mit C_2H_5I, neben α-Äthyl-γ-phenyl-α-cyan-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1340) (SMITH, THORPE, *Soc.* **91**, 1905). — Prismen (aus Petroläther + wenig Benzol). F: 66°. — Löst sich beim Erwärmen mit wäßr. Alkali; im Moment der völligen Lösung fällt durch Säuren Phenacetylcyanessigsäureäthylester aus. Bei längerem Erwärmen entstehen Phenylessigsäure und Malonsäure.

4. ***β-Oxy-α-[2-carboxy-phenyl]-crotonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO \cdot C(CH_3){:}C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

β - Äthoxy - α - [2 - cyan - phenyl] - crotonsäure - nitril $C_{13}H_{12}ON_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(CH_3){:}C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Man schüttelt 2 g β - Acetoxy - α - [2 - cyan - phenyl] - crotonsäure - nitril (s. u.) mit einer Lösung von 0,25 g Natrium in 20 ccm absol. Alkohol und erwärmt zuletzt 1/4 Stde. (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 829). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119°. — Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entstehen Äthyljodid und 3-Methyl-4-cyan-isocarbostyril $C_6H_4\left<\begin{matrix}C(CN){:}C \cdot CH_3\\ C(OH){:}N\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 3341).

β-Acetoxy-α-[2-cyan-phenyl]-crotonsäure-nitril $C_{13}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3){:}C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Bei Kochen von 2-Cyan-benzylcyanid mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **25**, 3565). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 137—138° (G., N.). — Beim Erhitzen mit HCl, gelöst in 75%iger Essigsäure, auf 180°

[1]) S. die Fußnote auf S. 522.

entsteht 3-Methyl-isocumarin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot CH_3\\CO\cdot O\end{smallmatrix}$ (G., N.). Liefert mit verd. Natronlauge 3-Methyl-4-cyan-isocarbostyril (G., N.). Beim Schütteln mit alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht β-Äthoxy-α-[2-cyan-phenyl]-crotonsäure-nitril (G., POSNER, *B.* **27**, 829).

5. ***1-Oxy-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6)*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\\C(OH)(CO_2H)\end{smallmatrix}>CH_2$.

2.3-Dichlor-2.4-dibrom-1-oxy-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6) $C_{11}H_6O_5Cl_2Br_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Br<\begin{smallmatrix}CHCl\\C(OH)(CO_2H)\end{smallmatrix}>CClBr$. *B.* Beim Lösen von 5.6-Dichlor-4.6-dibrom-7.8-diketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 1319) in Sodalösung (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 159). — Tafeln (aus einem Gemisch von Eisessig und konz. Salzsäure). F: 242° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Chloroform und Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig 1.2-Dichlor-2.7-dibrom-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(5) (Syst. No. 1296). Beim Kochen mit Wasser entsteht 2-Chlor-7-brom-3-oxo-inden-carbonsäure-(5) (Syst. No. 1297).

3. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_5$.

1. ***β-Oxy-δ-phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, β-Oxy-cinnamylmalonsäure, β-Oxy-β-styryl-isobernsteinsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Äthoxy-cinnamylmalonsäure-diäthylester $C_{18}H_{24}O_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Cinnamalmalonester und Natriumäthylat in Äther; sie gibt mit Wasser den freien Ester (HINRICHSEN, TRIEPEL, *A.* **336**, 202). — Öl. — Bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig entsteht Benzoesäure.

2-Nitro-β-oxy-cinnamylmalonsäure $C_{12}H_{11}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht neben 2-Nitro-cinnamalmalonsäure bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 15 g 2-Nitro-zimtaldehyd mit 10 g Malonsäure und etwas Eisessig auf 120—125° (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* **253**, 375). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 269°. Unlöslich in Benzol und Petroläther, sehr schwer löslich in Äther und $CHCl_3$, leicht in wäßr. Alkohol und in heißem Wasser. — Geht bei längerem Kochen mit Wasser in 2-Nitro-cinnamalmalonsäure über.

2. ***β-Oxy-α-[2-carboxy-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH):C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

β-Methoxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril $C_{13}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3):C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 2 g des β-Propionyloxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitrils (s. u.), 20 ccm Methylalkohol und 0,25 g Natrium, gelöst in 10 ccm Methylalkohol (DAMEROW, *B.* **27**, 2243). — Täfelchen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 66—67° (nach vorhergehendem Sintern).

β-Äthoxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5):C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus dem β-Propionyloxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril (s. u.) und absol.-alkoh. Kalilauge (DAMEROW, *B.* **27**, 2242). — Prismen (aus Alkohol). F: 58° (nach vorhergehendem Sintern). Äußerst leicht löslich.

β-Propionyloxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot C_2H_5):C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 50 g 2-Cyan-benzylcyanid mit 26 g propionsaurem Natrium und 100 g Propionsäureanhydrid auf 150° (DAMEROW, *B.* **27**, 2232). — Nadeln (aus Essigester). F: 135,5°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 3-Äthyl-4-cyan-isocarbostyril (Syst. No. 3342).

4. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_5$.

1. ***β-Oxy-α-[2-carboxy-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(CO_2H):C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

β-Äthoxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitril $C_{15}H_{16}ON_2 = NC\cdot C_6H_4\cdot C(CN):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 3-Propyl-4-cyan-isocarbostyril beim Erhitzen des β-Butyryloxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitrils (S. 525) mit alkoh. Kalilauge (ALBAHARY, *B.* **29**, 2393). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in CS_2 und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure entsteht 3-Propyl-4-cyan-isocarbostyril.

β-Butyryloxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitril $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = NC·C_6H_4·C(CN):C(O·CO·CH_2·CH_2·CH_3)·CH_2·CH_2·CH_3. *B.* Entsteht neben dimerem 2-Cyan-benzylcyanid (Bd. IX, S. 860) bei 1-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Cyan-benzylcyanid mit 6 g buttersaurem Natrium und 20 g Buttersäureanhydrid auf 165° (A., *B.* **29**, 2392). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 105° zu einer braunen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge entstehen 3-Propyl-4-cyan-isocarbostyril und β-Äthoxy-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitril.

2. ***β-Oxy-γ-methyl-α-[2-carboxy-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäure*** $C_{13}H_{14}O_5$ = HO_2C·C_6H_4·C(CO_2H):C(OH)·CH(CH_3)$_2$.

β-Äthoxy-γ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril $C_{15}H_{16}ON_2$ = NC·C_6H_4·C(CN):C(O·C_2H_5)·CH(CH_3)$_2$. *B.* Bei der Einw. von KOH und Alkohol auf β-Isobutyryloxy-γ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril (LEHMKUHL, *B.* **30**, 891). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Wird beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von Äthylbromid in 3-Isopropyl-4-cyan-isocarbostyril übergeführt.

β-Isobutyryloxy-γ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-butylen-α-carbonsäurenitril $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = NC·C_6H_4·C(CN):C[O·CO·CH(CH_3)$_2$]·CH(CH_3)$_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Cyan-benzylcyanid, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium auf 150° (L., *B.* **30**, 889). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94°. Leicht löslich. Nimmt beim Umkrystallisieren aus Alkohol 1 Mol. Krystallalkohol auf; die so erhaltene, in Ligroin unlösliche Verbindung $C_{17}H_{18}O_2N_2$ + C_2H_5·OH (F: 140°) gibt bei längerem Liegen an der Luft oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade den Krystallalkohol wieder ab.

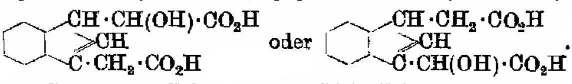
5. β-Oxy-δ-methyl-α-[2-carboxy-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäure $C_{14}H_{16}O_5$ = HO_2C·C_6H_4·C(CO_2H):C(OH)·CH_2·CH(CH_3)$_2$.

β-Äthoxy-δ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitril $C_{16}H_{18}ON_2$ = NC·C_6H_4·C(CN):C(O·C_2H_5)·CH_2·CH(CH_3)$_2$. *B.* Bei der Einw. von KOH auf β-Isovaleryloxy-δ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitril in Gegenwart von Alkohol (LEHMKUHL, *B.* **30**, 896). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, schwer in Ligroin.

β-Isovaleryloxy-δ-methyl-α-[2-cyan-phenyl]-α-amylen-α-carbonsäurenitril $C_{19}H_{22}O_2N_2$ = NC·C_6H_4·C(CN):C[O·CO·CH_2·CH(CH_3)$_2$]·CH_2·CH(CH_3)$_2$. *B.* Aus 2-Cyan-benzylcyanid, Isovaleriansäureanhydrid und isovaleriansaurem Natrium (L., *B.* **30**, 895). — Nadeln (aus Ligroin). Löslich in Alkohol. F: 119—120°. Eine krystallalkoholhaltige, bei 153—154° schmelzende Verbindung erhält man beim Umkrystallisieren aus Alkohol als flache, in Ligroin unlösliche Täfelchen.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. Inden-essigsäure-(1 oder 3)-glykolsäure-(3 oder 1)[1] $C_{13}H_{12}O_5$ =



Dimethylester $C_{15}H_{16}O_5$ = CH_3·O_2C·CH_2·C_9H_6·CH(OH)·CO_2·CH_3. *B.* Aus Inden-[essigsäure-(1)-methylester]-[oxalylsäure-(3)-methylester] (Syst. No. 1342) in Äther mit Aluminiumamalgam (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 285). — Zähes gelbes Öl. Gibt mit alkoh. Kalilauge violettrote Färbung. Gibt mit wäßr. oder alkoh. Kali Benzofulven-ω-carbonsäure-1-essigsäure (Bd. IX, S. 922).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_5$.

1. ***δ-Methyl-α-[2-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien-β.γ-dicarbonsäure, Isopropyliden-salicyliden-bernsteinsäure, α.α-Dimethyl-δ-[2-oxy-phenyl]-fulgensäure*** $C_{14}H_{14}O_5$ = HO·C_6H_4·CH:C(CO_2H)·C(CO_2H):C(CH_3)$_2$.

Isopropyliden-[2-methoxy-benzyliden]-bernsteinsäure, α.α-Dimethyl-δ-[2-methoxy-phenyl]-fulgensäure $C_{15}H_{16}O_5$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:C(CO_2H)·C(CO_2H):C(CH_3)$_2$. *B.* Aus

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

2-Methoxy-benzaldehyd, γ.γ-Dimethyl-itaconsäureester (Bd. II, S. 786) und Natriumäthylat (STOBBE, LENZNER, *B.* **39**, 766). — Farblose Krystalle (aus 30%/$_0$iger Essigsäure). F: 200° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, schwerer in Äther, Alkohol, Chloroform.

2. ***δ-Methyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien-β.γ-dicarbonsäure, Isopropyliden-[4-oxy-benzyliden]-bernsteinsäure, α.α-Dimethyl-δ-[4-oxy-phenyl]-fulgensäure*** $C_{14}H_{14}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$.

Isopropyliden-anisyliden-bernsteinsäure, *α.α*-**Dimethyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-fulgensäure** $C_{15}H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Aus Anisaldehyd, Dimethyl-itaconsäureester und Natriumäthylat (STOBBE, LENZNER, *B.* **39**, 763). — Weiße Körner (aus 80%/$_0$iger Essigsäure). F: 226—227° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Chloroform, Äther, Alkohol.

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. **3-Oxy-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 3-Oxy-naphthalsäure** $C_{12}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, *A.* **327**, 79. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Verschmelzen von Naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-sulfonsäure-(3) mit Kali (ANSELM, ZUCKMAYER, *B.* **32**, 3288). Das entsprechende Anhydrid $HO\cdot C_{10}H_5<^{CO}_{CO}>O$ (Syst. No. 2535) entsteht beim Verkochen von diazotierter 3-Amino-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8) mit Wasser; das Anhydrid wird in siedendem Alkohol durch alkoh. Kali in das Kaliumsalz der Oxynaphthalsäure übergeführt (A., Z., *B.* **32**, 3290). — Geht so leicht in ihr Anhydrid über, daß sie in freiem Zustand nicht isoliert werden konnte (A., Z.). — $K_2C_{12}H_6O_5$. Nadeln (A., Z.).

[Formel: HO_2C, CO_2H an Naphthalinring, OH]

2. **ω-Oxy-benzofulven-ω-carbonsäure-1-essigsäure** $C_{13}H_{10}O_5 = C_6H_4<^{C:C(OH)\cdot CO_2H}_{C\cdot CH_2\cdot CO_2H}>CH$ ist desmotrop mit Inden-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(3) („Indenoxalsäure") $C_6H_4<^{CH\cdot CO\cdot CO_2H}_{C\cdot CH_2\cdot CO_2H}>CH$, Syst. No. 1342.

3. **Oxy-carbonsäuren** $C_{14}H_{12}O_5$.

1. ***4.4'.α-Trioxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 4.4'-Dioxy-diphenylglykolsäure, 4.4'-Dioxy-benzilsäure*** $C_{14}H_{12}O_5 = (HO\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CO_2H$.

4.4'-Dimethoxy-benzilsäure, Anisilsäure $C_{16}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Anissäure beim Kochen von Anisil (Bd. VIII, S. 428) mit alkoh. Kali (BÖSLER, *B.* **14**, 327). Entsteht quantitativ beim Schmelzen von Anisil mit Kali (B.). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 164°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig 4.4'-Dimethoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 317). — $Ba(C_{16}H_{15}O_5)_2$ (bei 100°). Nadeln.

2. ***5.6.4'-Trioxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $HO-C_6H_4-CH_2-C_6H_2(CO_2H)(OH)(OH)$]

5.6.4'-Trimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von in Eisessig gelöster 5.6.4'-Trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2798). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 122—124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger leicht in Benzol und $CHCl_3$. — Wird von konz. Schwefelsäure in 2.5.6-Trimethoxy-anthron-(9) (Bd. VIII, S. 430) umgewandelt.

4. **2.3'.4'-Trioxy-dibenzyl-α-carbonsäure, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure** $C_{15}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $(HO)_2C_6H_3-CH_2\cdot CH(CO_2H)-C_6H_4(OH)$]

2.3'.4'-Trimethoxy-dibenzyl-α-carbonsäure $C_{18}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der 2.3'.4'-Trimethoxy-stilben-α-carbonsäure (s. u.) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 834). — Körnige Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 125—126°.

5. ***α.β.γ-Trioxy-α.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, α.β.γ-Trioxy-α.δ-diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von α.β-Dioxy-α.δ-diphenyl-γ-valerolacton (Syst. No. 2535) mit überschüssigem Barytwasser (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 222). — $AgC_{17}H_{17}O_5$. Sehr hygroskopischer Niederschlag. — Bariumsalz. Blättchen (aus wenig heißem Wasser + dem dreifachen Vol. absol. Alkohol). Die wäßr. Lösung liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure das Dioxylacton zurück.

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_5$.

1. ***4-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4-Oxy-diphensäure*** $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 11,3 g salzsaure 4-Amino-diphensäure in 130 g Wasser und 50 g rauchender Salzsäure mit 30,3 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung und verkocht die entstandene Diazolösung (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **38**, 3770). — Gelbe Nadelbüschel (aus Wasser). F: 245—246°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, leicht in Wasser, schwer in Benzol.

[Formel: HO_2C, CO_2H, HO– an Diphenyl]

2. ***[2-Oxy-naphthyl-(1)]-methylenmalonsäure*** $C_{14}H_{10}O_5 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-methylenmalonsäure-äthylester-nitril, β-[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-α-cyan-acrylsäure-äthylester $C_{18}H_{17}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt. — *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) und Cyanessigsäureäthylester auf 120° (HELBRONNER, *Bl.* [3] **29**, 880). — Citronengelbe Krystalle. F: 71°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit starker Fluorescenz. — Beständig gegen nascierenden Wasserstoff. Wird durch siedende Kalilauge unter Bildung von Malonsäure zersetzt.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_5$.

1. ***2.3'.4'-Trioxy-stilben-α-carbonsäure, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO, HO–C₆H₃–CH:C(CO₂H)–C₆H₄–OH]

2-Oxy-3'.4'-dimethoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{17}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxo-3-[3.4-dimethoxy-benzal]-cumaran

[Formel: C_6H_4<O—CO, C:CH·$C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$>]

(Syst. No. 2536) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 837). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 187° unter Bildung von 2-Oxo-3-[3.4-dimethoxy-benzal]-cumaran.

2.3'.4'-Trimethoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) mit 2-methoxy-phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid (Cz., v. K., L., *B.* **42**, 833). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°. — Wird durch Natriumamalgam zu 2.3'.4'-Trimethoxy-dibenzyl-α-carbonsäure (s. o.) reduziert.

2'-Nitro-2.3'.4'-trimethoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{18}H_{17}O_7N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-methoxy-phenylessigsaurem Natrium, 2-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 261) und Acetanhydrid durch 48-stdg. Erhitzen auf 120° (PSCHORR, BUSCH, *B.* **40**, 2002). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 219—221° (korr.). Löslich in Alkohol (1:10), in Eisessig (1:4).

2'-Nitro-2.3'-dimethoxy-4'-acetoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{19}H_{17}O_8N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(NO_2) \cdot CH{:}C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 20—22-stdg. Erhitzen von 19 g bei 120° getrocknetem 2-methoxy-phenylessigsaurem Natrium mit 24 g 2-Nitro-vanillin-acetat und 95 ccm Essigsäureanhydrid in Druckflaschen auf 100° (PSCHORR, *B.* **33**, 178). — Gelbliche Prismen (aus ca. 250 Tln. Toluol). Sintert von 210° an, schmilzt bei 217—218° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Äther.

5-Brom-2'-nitro-2.3'.4'-trimethoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{18}H_{16}O_7NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH{:}C(C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz der 5-Brom-2-methoxy-phenylessigsäure und 2-Nitro-veratrumaldehyd in Gegenwart von Acetanhydrid bei 100—110° (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3501). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 208°. — Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat in NH_3 die entsprechende Aminosäure. — $NH_4C_{18}H_{15}O_7NBr$. Glänzende Nädelchen (aus Wasser), die beim Erwärmen unter Dissoziation matt werden. Schäumt oberhalb 100° auf unter Abgabe von NH_3 und Übergang in die freie Säure.

2. ***4.3'.4'-Trioxy-stilben-α-carbonsäure, α-[4-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CH{:}C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot OH$

2'-Nitro-4.3'.4'-trimethoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{18}H_{17}O_7N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CH{:}C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 261) mit 4-methoxy-phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 100°, neben wenig 2-Nitro-3.4.4'-trimethoxy-stilben (Bd. VI, S. 1138) (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4404). — Mattgelbe Prismen (aus wenig Eisessig). F: 230—231° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig (ca. 1:6), Alkoholen, Chloroform, schwerer in Benzol, Äther, fast unlöslich in Ligroin, Petroläther, Wasser; die Lösung in Alkalien ist citronengelb. — Silbersalz. Gelbliche, in heißem Wasser lösliche Nadeln. — Bleisalz. Gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

2'-Nitro-4.4'-dimethoxy-3'-acetoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{19}H_{17}O_8N = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_2(NO_2) \cdot CH{:}C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-isovanillin (Bd. VIII, S. 261), 4-methoxy-phenylessigsaurem Natrium und Acetanhydrid durch 24-stdg. Erhitzen auf 100° (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4407). — Prismen. F: 215° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, kaum löslich in Petroläther, Wasser.

3. ***2'.4'.5'-Trioxy-stilben-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-[2.4.5-trioxy-phenyl]-acrylsäure, 2.4.5-Trioxy-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)_3C_6H_2 \cdot CH{:}C(CO_2H) \cdot C_6H_5$

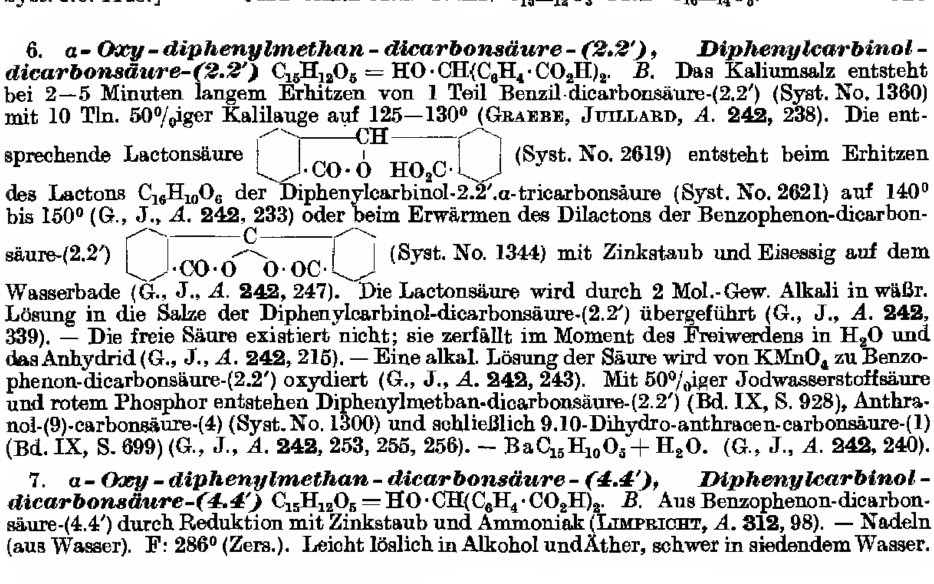
2'.4'.5'-Trimethoxy-stilben-α-carbonsäure-nitril, 2.4.5-Trimethoxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{18}H_{17}O_3N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Asarylaldehyd (Bd. VIII, S. 389) und Benzylcyanid in alkoh.-alkal. Lösung (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1217). — Gelbgrüne Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 147—148°.

4. ***α-Oxy-diphenylmethan-2.α-dicarbonsäure, 2-Carboxy-diphenylglykolsäure, Diphenylcarbinol-2.α-dicarbonsäure, Benzilsäure-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der gelben Form der Benzil-carbonsäure-(2) (wirkliche Benzil-carbonsäure-(2), vgl. HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49** [1916], 213) (Syst. No. 1322) oder aus der weißen Form der Benzil-carbonsäure-(2) (3-Oxy-3-benzoyl-phthalid, vgl. HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49** [1916], 213) (Syst. No. 1322) beim Erwärmen mit 25%iger Natronlauge oder Kalilauge (GRAEBE, JUILLARD, *B.* **21**, 2004; GR., *B.* **23**, 1345). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 80—90° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (GR., J.). — Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und 3-Phenyl-phthalid $C_6H_4<^{CO}_{CH(C_6H_5)}>O$ (GR., J.). — $K_2C_{15}H_{10}O_5 + 2H_2O$ (GR., J.).

5. ***4'-Oxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.5), [4-Oxy-benzyl]-terephthalsäure*** $C_{15}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$(HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$

4'-Methoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.5), Anisylterephthalsäure $C_{16}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Man läßt $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 785) in Methylalkohol mit Anisaldehyd und Natriummethylat einige Zeit stehen, verdünnt die rot gewordene Flüssigkeit mit Wasser und verseift mit Kali (THIELE, GIESE, *B.* **36**, 844). — Nadeln (aus Eisessig). F: 265—266°.



6. ***α-Oxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2′), Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.2′)*** $C_{15}H_{12}O_5 = HO\cdot CH(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 2—5 Minuten langem Erhitzen von 1 Teil Benzil-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 1360) mit 10 Tln. 50%iger Kalilauge auf 125—130° (Graebe, Juillard, *A.* **242**, 238). Die entsprechende Lactonsäure $C_6H_4\langle{}^{CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}_{CO\cdot O}$ (Syst. No. 2619) entsteht beim Erhitzen des Lactons $C_{16}H_{10}O_6$ der Diphenylcarbinol-2.2′.α-tricarbonsäure (Syst. No. 2621) auf 140° bis 150° (G., J., *A.* **242**, 233) oder beim Erwärmen des Dilactons der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2′) $C_6H_4\langle{}^{C}_{CO\cdot O}\;{}_{O\cdot OC}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 1344) mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbade (G., J., *A.* **242**, 247). Die Lactonsäure wird durch 2 Mol.-Gew. Alkali in wäßr. Lösung in die Salze der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.2′) übergeführt (G., J., *A.* **242**, 339). — Die freie Säure existiert nicht; sie zerfällt im Moment des Freiwerdens in H_2O und das Anhydrid (G., J., *A.* **242**, 215). — Eine alkal. Lösung der Säure wird von $KMnO_4$ zu Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2′) oxydiert (G., J., *A.* **242**, 243). Mit 50%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entstehen Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2′) (Bd. IX, S. 928), Anthranol-(9)-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1300) und schließlich 9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 699) (G., J., *A.* **242**, 253, 255, 256). — $BaC_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. (G., J., *A.* **242**, 240).

7. ***α-Oxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′), Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(4.4′)*** $C_{15}H_{12}O_5 = HO\cdot CH(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4′) durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (Limpricht, *A.* **312**, 98). — Nadeln (aus Wasser). F: 286° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Wasser.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_5$.

1. ***α-Oxy-dibenzyl-α.α′-dicarbonsäure, α-Oxy-α.α′-diphenyl-bernsteinsäure, α.β-Diphenyl-äpfelsäure*** $C_{16}H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

α.β-Bis-[4-brom-phenyl]-äpfelsäure-dinitril $C_{16}H_{10}ON_2Br_2 = NC\cdot C(C_6H_4Br)(OH)\cdot CH(C_6H_4Br)\cdot CN$. *B.* Aus α-Nitro-α.α′-bis-[4-brom-phenyl]-bernsteinsäure-dinitril (Bd. IX, S. 933) bei wiederholtem Umlösen aus Alkohol (Wislicenus, Elvert, *B.* **41**, 4126). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 4-Brom-benzoesäure.

2. ***α-Oxy-dibenzyl-2.α-dicarbonsäure, α-Oxy-β-phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure, α-Oxy-α-benzyl-homophthalsäure*** $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht bei zweitägigem Stehen von 7 g Benzylhomophthalimid (1.3-Dioxy-4-benzyl-isochinolin, Syst. No. 3141) in 20 ccm Wasser mit 5 ccm 33%iger Kalilauge (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 2504). — Stäbchen (aus Benzol). F: 130° bis 133°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, $CHCl_3$ und heißem Benzol. — Gibt bei 180° 3-Benzyl-phthalid $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH(CH_2\cdot C_6H_5)}\rangle O$ und CO_2. — $K_2C_{16}H_{12}O_5$ (über H_2SO_4). Blättchen.

3. ***α-Oxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2′)*** $C_{16}H_{14}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Die Säure bezw. die Lactonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH\langle{}^{C_6H_4}_{O-OC}$ (Syst. No. 2619) entsteht beim Behandeln von Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2′) (Syst. No. 1344) in Natronlauge mit Natriumamalgam (Ephraim, *B.* **24**, 2825), neben anderen Produkten beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig (Wislicenus, *B.* **17**, 2180) oder beim Erhitzen des Lactons $C_{17}H_{12}O_6$ der α-Oxy-dibenzyl-2.2′.α-tricarbonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)\cdot C_6H_4$ (O———CO) (Syst. No. 2621) auf 220° (Gabriel, Posner, *B.* **27**, 2502). Aus der Lactonsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH\langle{}^{C_6H_4}_{O-OC}$ erhält man durch Kochen mit überschüssiger Alkalilösung und darauffolgendes Ansäuern die freie Säure (W.). — Prismen. Schmilzt sofort, wenn sie als Pulver im Capillarröhrchen in ein 170° heißes Bad getaucht wird, sie geht dabei in ihre Lactonsäure über (W.). Diese Umwandlung erfolgt auch bei 1—1½-stdg. Erhitzen der α-Oxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2′) auf ca. 120°, sowie beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol (Hasselbach, *A.* **243**, 255). Beim Erhitzen des Silbersalzes entweicht Phthalsäureanhydrid (H.). — $Ag_2C_{16}H_{12}O_5$ (H.; E.). Gelatinöser Niederschlag, der bei 1—2-tägigem Stehen dichter wird (H.).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der α-Oxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2′) und C_2H_5I in Äther (Hasselbach, *A.* **243**, 256). — Bräunlichgelber Sirup.

4. β-Oxy-α.γ-diphenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, β-Oxy-α.γ-diphenyl-brenzweinsäure, α'-Oxy-α-phenyl-α'-benzyl-bernsteinsäure, β-Phenyl-α-benzyl-äpfelsäure $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei 4-stdg. Kochen von 15 g Pulvinon $C_{17}H_{12}O_3$ (Syst. No. 2484) mit 15—20 g Barytbydrat und 200 g Wasser (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 286, 288). — Nadeln mit 1 H_2O. Wird bei 100° wasserfrei. F: 197—198°. Scbwer löslicb in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — $Ag_2C_{17}H_{14}O_5$. Niederschlag.

5. Oxy-carbonsäuren $C_{19}H_{20}O_5$.

1. ***ε-Oxy-γ.ε-diphenyl-pentan-α.β-dicarbonsäure, [γ-Oxy-α.γ-diphenyl-propyl]-bernsteinsäure*** $C_{19}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man bebandelt γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure (Syst. No. 1344) in Wasser mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2, säuert die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure an und kocht das Reaktionsprodukt mit 10%iger Scbwefelsäure; die bierbei erhaltene Lactonsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (O———CO) (Syst. No. 2619) gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der [γ-Oxy-α.γ-dipbenyl-propyl]-bernsteinsäure (STOBBE, RUSSWURM, *A.* **314**, 136). — $BaC_{19}H_{18}O_5$ (bei 100°). Blättcben.

2. ***α-Oxy-γ-methyl-α.β-diphenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α'-Oxy-α.α-dimethyl-β.α'-diphenyl-glutarsäure*** $C_{19}H_{20}O_5 = HO_2C \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die entsprechende Lactonsäure $(CH_3)_2C<^{CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \cdot CO_2H}_{CO———O}$ (Syst. No. 2619) entsteht, wenn man 1.1-Dimethyl-2.3-dipbenyl-cyclopentandion-(4.5) (Bd. VII, S. 820) in Kalilauge mit KOBr oxydiert, die von einem geringen Niederschlag abfiltrierte Lösung mit SO_2 behandelt und dann mit verd. Schwefelsäure ansäuert; die alkoh. Lösung der Lactonsäure liefert mit Natriumäthylat das Dinatriumsalz der α'-Oxy-α.α-dimethyl-β.α'-diphenyl-glutarsäure (GRAY, *Soc.* **95**, 2148). — $Na_2C_{19}H_{18}O_5 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Krystalle.

6. γ-Phenyl-β-[α-oxy-benzyl]-pentan-α.ε-dicarbonsäure, γ-Phenyl-β-[α-oxy-benzyl]-pimelinsäure $C_{20}H_{22}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Die entsprechende Lactonsäure $^{OC-CH_2}_{O-CH(C_6H_5)}>CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619) entsteht neben γ-Phenyl-butyrolacton $C_6H_5 \cdot CH<^{O——CO}_{CH_2 \cdot CH_2}$ (Syst. No. 2463) beim Kocben von β-Benzal-propionsäure (Bd. IX, S. 612) mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 2 Vol. Wasser) (FITTIG, ERDMANN, *A.* **227**, 258; F., *A.* **334**, 84) oder mit konz. Salzsäure (F., *A.* **334**, 77, 117) sowie beim Kochen von γ-Phenyl-itaconsäure (Bd. IX, S. 899) (F., LEONI, *A.* **256**, 73; F., *A.* **334**, 84) oder von γ-Pbenyl-paraconsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ (O————CO) (Syst. No. 2619) mit verd. Scbwefelsäure (E., *A.* **228**, 177; F., L.; F., *A.* **334**, 84). Beim Kochen der Lactonsäure mit Barytwasser entsteht das Bariumsalz der γ-Phenyl-β-[α-oxy-benzyl]-pimelinsäure (F., *A.* **334**, 123). — Die freie Säure wurde nicht erbalten (F., *A.* **334**, 121). — $Ag_2C_{20}H_{20}O_5$. In feucbtem Zustande lichtempfindlicher Niederschlag; unlöslicb in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser (F., *A.* **334**, 124). — $BaC_{20}H_{20}O_5$ (F., *A.* **334**, 123).

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_5$.

1. ***3.5.6-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO₂H / OH OH / OH

3.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_{14}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3.5.6-Trimetboxy-1-vinyl-phenanthren (Bd. VI, S. 1143) mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton (KNORR, PSCHORR, *B.* **38**, 3158). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 201°. Destilliert unter 30 mm Druck nahezu unzersetzt.

2. ***1.5.6-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

1.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(4) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_{14}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des 1.5.6-Trimethoxy-4-vinyl-phenanthrens (Bd. VI, S. 1143) mit $KMnO_4$ in Aceton (PSCHORR, MASSACIU, *B.* **37**, 2790). — Gelbliche Nädelchen (aus Eisessig). F: 219—221° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Eisessig.



3. ***3.4.6-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

4-Oxy-3.6-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_{14}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 3'-Oxy-4.4'-dimethoxy-2'-amino-stilben-α-carbonsäure (Syst. No. 1913) in salzsaurer Lösung mit $NaNO_2$ und läßt auf das sich ausscheidende Diazotierungsprodukt $C_{17}H_{14}O_5N_2$ (Syst. No. 2201) Kalilauge einwirken (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4409). — Braune Blättchen (aus Eisessig). F: 254—256° (korr.).

3.4.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_{14}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.3'.4'-Trimethoxy-2'-amino-stilben-α-carbonsäure (Syst. No. 1913) durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung (P., SEY., ST., *B.* **35**, 4406). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin, Wasser. Die Lösungen fluorescieren blau. Die Alkali- und Erdalkali-Salze sind leicht löslich.

3.6-Dimethoxy-4-acetoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{19}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_{14}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 4-Oxy-3.6-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit der 6-fachen Menge Acetanhydrid (P., SEY., ST., *B.* **35**, 4409). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 201—203° (korr.). Schwer löslich in Wasser, sonst ziemlich leicht löslich. — Wird von CrO_3 in Eisessig zu Acetylthebaolchinon (Bd. VIII, S. 519) oxydiert.

4. ***3.4.8-Trioxy-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

8-Oxy-3.4-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_{14}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Das entsprechende Lacton entsteht aus 8-Brom-3.4-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) durch Vakuumdestillation; man erhält die freie Säure durch Lösen des Lactons in Natronlauge und Ansäuern der Lösung (PSCHORR, *B.* **39**, 3120). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 193° (korr.).

3-Oxy-4.8-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9), Pseudothebaolcarbonsäure $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_{14}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Diazotieren von 4'-Oxy-2.3'-dimethoxy-2'-amino-stilben-α-carbonsäure (Syst. No. 1913) in schwefelsaurer Lösung und Verkochen unter Zusatz von Kupferpulver (PSCHORR, *B.* **33**, 180). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 231° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser und Äther.

3.4.8-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_{14}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 2.3'.4'-Trimethoxy-2'-amino-stilben-α-carbonsäure mit Amylnitrit in alkoh. Salzsäure und zersetzt die entstandene Diazoverbindung durch Kupferpulver (PSCHORR, BUSCH, *B.* **40**, 2003). — Blättchen (aus Alkohol). F: 250° (korr.).

4.8-Dimethoxy-3-acetoxy-phenanthren-carbonsäure-(9), Acetylpseudothebaolcarbonsäure $C_{19}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_{14}H_5 \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 3-Oxy-4.8-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) in 2 Mol.-Gew. n-Kalilauge, überschichtet mit Äther und schüttelt mit wenig mehr als 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (PSCHORR, *B.* **33**, 180). — Stäbchen (aus verd. Essigsäure oder Alkohol). F: 220—227° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwer in Toluol, Chloroform und Äther, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Petroläther und Ligroin (PSCH.). — Physiologische Wirkung: BERGELL, PSCHORR, *H.* **38**, 27.

[4.8-Dimethoxy-3-acetoxy-phenanthren-carbonsäure-(9)]-anhydrid, [Acetylpseudothebaolcarbonsäure]-anhydrid $C_{38}H_{30}O_{11} = [(CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_{14}H_5 \cdot CO]_2O$. B. Durch Erwärmen von 3-Oxy-4.8-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von konz. Schwefelsäure (PSCHORR, *B.* **33**, 181). — Blättchen (aus Eisessig). F: 236—238° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, weniger in heißem Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

5-Brom-3.4.8-trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{18}H_{15}O_5Br = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_5Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der Diazoverbindung aus 5-Brom-2.3'.4'-trimethoxy-2'-amino-stilben-α-carbonsäure (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3502). — Blättchen (aus Eisessig oder absol. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 230°.

Methylester $C_{19}H_{17}O_5Br = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_5Br\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 5-Brom-3.4.8-trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) mit 5%iger methylalkoholischer Schwefelsäure (KNORR, HÖRLEIN, *B.* **42**, 3502). — Schmilzt (aus Äther umgelöst) bei 132°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_5$.

1. ***3'-Oxy-stilben-2.α-dicarbonsäure, β-[3-Oxy-phenyl]-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{16}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

3'-Oxy-α-cyan-stilben-carbonsäure-(2), β-[3-Oxy-phenyl]-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure-nitril $C_{16}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Carboxy-benzylcyanid (Bd. IX, S. 859) und 3-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 58) in Gegenwart von Natronlauge (GYR, *B.* **40**, 1209). — Nadelbüschel (aus verd. Essigsäure). F: 159—161°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Toluol, Chloroform, Ligroin. Löslich in Sodalösung mit gelblicher Farbe.

2. ***α'-Oxy-stilben-2.α-dicarbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot C(OH):C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

β-**Oxy-*β*-phenyl-*α*-[2-cyan-phenyl]-acrylsäure-nitril, *α'*-Oxy-2.*α*-dicyan-stilben** $C_{16}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot C(OH):C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$ ist desmotrop mit α'-Oxo-2.α-dicyan-dibenzyl $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$, Syst. No. 1344.

β-**Methoxy-*β*-phenyl-*α*-[2-cyan-phenyl]-acrylsäure-nitril, *α'*-Methoxy-2.*α*-dicyan-stilben** $C_{17}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus der Silberverbindung des α'-Oxy-2.α-dicyan-stilbens (Syst. No. 1344) in Äther mit CH_3I (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 834). — Nadeln (aus Methylalkohol oder Äther). F: 140—143°.

β-**Äthoxy-*β*-phenyl-*α*-[2-cyan-phenyl]-acrylsäure-nitril, *α'*-Äthoxy-2.*α*-dicyan-stilben** $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (G., P., *B.* **27**, 834). — Prismen (aus Alkohol). F: 115—116°. — Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entstehen 3-Phenyl-4-cyan-isocumarin (Syst. No. 2619) und C_2H_5I.

β-**Acetoxy-*β*-phenyl-*α*-[2-cyan-phenyl]-acrylsäure-nitril, *α'*-Acetoxy-2.*α*-dicyan-stilben** $C_{18}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 2 g α'-Oxy-2.α-dicyan-stilben (Syst. No. 1344) mit 15 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (G., P., *B.* **27**, 833). — Nadeln. F: 211—213°.

3. *α'*-Oxy-4'-methyl-stilben-2.*α*-dicarbonsäure, *β*-Oxy-*α*-[2-carboxy-phenyl]-*β*-p-tolyl-acrylsäure $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH):C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

β-**Acetoxy-*α*-[2-cyan-phenyl]-*β*-p-tolyl-acrylsäure-nitril, *α'*-Acetoxy-4'-methyl-2.*α*-dicyan-stilben** $C_{19}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Man erwärmt 0,6 g 2-Cyan-benzylcyanid mit 0,8 g p-Toluylsäurechlorid auf 100°, versetzt das Produkt mit 3 ccm konz. Kalilauge und schüttelt durch; man erhitzt dann je 6 g des so entstandenen Kaliumsalzes des α'-Oxy-4'-methyl-2.α-dicyan-stilbens (nicht rein erhalten) 15 Minuten mit 20 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (HARPER, *B.* **29**, 2547). — Krystalle (aus wasserfreiem Xylol). F: 186—188°. Unlöslich in Alkohol und Äther.

4. *ε*-Oxy-*β.ε*-diphenyl-*α*-amylen-*γ.γ*-dicarbonsäure $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot C(C_6H_5):CH_2$.

Mononitril, *ε*-Oxy-*β.ε*-diphenyl-*γ*-cyan-*α*-amylen-*γ*-carbonsäure $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CN)(CO_2H)\cdot C(C_6H_5):CH_2$. *B.* Man erhitzt Acetophenon (24 g) mit Natriumcyanessigester (bereitet aus 22,6 g Cyanessigester und 4,6 g Natrium) 2 Stdn. auf dem Wasserbade, fügt Wasser hinzu, säuert an, zieht das gebildete Öl mit Äther aus, wäscht die äther. Lösung mit Wasser, schüttelt sie dann mit verd. Sodalösung und säuert die alkal. Lösung an; verwendet man hierbei Essigsäure, so erhält man ε-Oxy-β.ε-diphenyl-γ-cyan-α-amylen-γ-carbonsäure, während man mit Mineralsäuren das entsprechende Lacton $C_6H_5\cdot \underset{|}{C}H\cdot CH_2\cdot \underset{|}{C}(CN)\cdot C(C_6H_5):CH_2$ (O———CO) (Syst. No. 2619) erhält (HAWORTH, *Soc.* **95**, 487). — Krystalle (aus Gemisch von Benzol mit Petroläther). F: ca. 120°. — Geht sehr leicht in ihr Lacton über, z. B. beim Lösen in Alkohol.

l) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_5$.

α-Phenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Benzal-[4-oxy-benzal]-bernsteinsäure, α-Phenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-fulgensäure $C_{18}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$.

Benzal-anisal-bernsteinsäure, α-Phenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-fulgensäure $C_{19}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anisaldehyd, γ-Phenyl-itaconsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 900) und Natriumäthylat (STOBBE, KAUTZSCH, BADENHAUSEN, *B.* **39**, 764). — Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht α-Phenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-fulgid $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \cdot CO \end{matrix} \!\!>\! O$ (Syst. No. 2538).

m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_5$.

1. ***4.4'.4''-Trioxy-triphenylmethan-α-carbonsäure, Tris-[4-oxy-phenyl]-essigsäure*** $C_{20}H_{16}O_5 = (HO \cdot C_6H_4)_3C \cdot CO_2H$.

4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethan-α-carbonsäurenitril, Tris-[4-methoxy-phenyl]-acetonitril $C_{23}H_{21}O_3N = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot CN$. *B.* Durch Zutropfen von konz. Salzsäure zu einer äther. Lösung von Tris-[4-methoxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 1180), die sich über konz. Kaliumcyanidlösung befindet (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3029). — Blätter (aus Alkohol). F: 128,5—129°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin, sonst leicht löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Zersetzung mit intensiv blauer Farbe.

4.4'.4''-Triacetoxy-triphenylmethan-α-carbonsäurenitril, Tris-[4-acetoxy-phenyl]-acetonitril („Triacetylhydrocyanaurin") $C_{26}H_{21}O_6N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_3C \cdot CN$. *B.* Man gibt zu einer alkal. Aurinlösung (Bd. VIII, S. 361) Kaliumcyanid, fällt durch Säuren das Tris-[4-oxy-phenyl]-acetonitril und erhitzt dieses mit Essigsäureanhydrid (CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1116; vgl. G., C., *A.* **179**, 199, 200). — Farblose Säulen; F: 193—194°; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heißem (C., G., *B.* **11**, 1117).

2. ***4'.4''.α-Trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 4'.4''-Dioxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2), Phenolphthaleinsäure*** $C_{20}H_{16}O_5 = (HO \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Das entsprechende Lacton $C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \\ CO \end{matrix} \!>\! O$ (Phenolphthalein) s. Syst. No. 2539.

α-Oxy-4'.4''-dimethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 4'.4''-Dimethoxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{20}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von lactoidem Phenolphthaleindimethyläther (Syst. No. 2539) mit 30%iger Kalilauge (GRANDE, *G.* **26** I, 227). — $KC_{22}H_{19}O_5$. Nadeln. Geht beim Ansäuern in das Lacton über.

α-Oxy-4'.4''-dimethoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-methylester, 4'.4''-Dimethoxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{23}H_{22}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Salze vom chinoiden Typus $\begin{matrix} CH_3 \\ Ac \end{matrix} \!>\! O:C_6H_4:C \!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{matrix}$ s. Syst. No. 1421.

3'.5'.3''.5''-Tetrajod-4'.4''.α-trioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2), 3'.5'.3''.5''-Tetrajod-4'.4''-dioxy-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2), Tetrajodphenolphthaleinsäure $C_{20}H_{12}O_5I_4 = (HO \cdot C_6H_2I_2)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Tetrajodphenolphthalein (Syst. No. 2539) mit starker Alkalilauge, kühlt auf —5° ab und fällt mit konz. Salzsäure (CLASSEN, LÖB, *B.* **28**, 1606). — Gelblichbrauner Niederschlag. Sehr leicht löslich in Äther und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin; löslich in Natronlauge mit blauer Farbe unter Bildung der entsprechenden Salze des Tetrajodphenolphthaleins. — Geht beim Erwärmen in Tetrajodphenolphthalein über.

3. ***β-[4-Oxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-äthan-α.α-dicarbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure*** $C_{20}H_{16}O_5 = (HO \cdot C_6H_4)(C_{10}H_7)CH \cdot CH(CO_2H)_2$.

β-[4-Methoxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-isobernsteinsäure-mononitril, β-[4-Methoxy-phenyl]-β-[naphthyl-(1)]-α-cyan-propionsäure $C_{21}H_{17}O_3N = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)(C_{10}H_7)CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-naphthyl-(1)-carbinol und Cyanessigsäure (FOSSE, *Bl.* [3] **35**, 1016). — $AgC_{21}H_{16}O_3N$.

2. 4.4'.4''-Trioxy-3-methyl-triphenylmethan-α-carbonsäure, Bis-[4-oxy-phenyl]-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-essigsäure, 4.4'.4''-Trioxy-3-methyl-triphenylessigsäure $C_{21}H_{18}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \cdot CO_2H$.

Bis-[4-oxy-phenyl]-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-acetonitril, 4.4'.4''-Trioxy-3-methyl-triphenylacetonitril („Hydrocyanrosolsäure") $C_{21}H_{17}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Versetzen von Rosolsäure (Bd. VIII, S. 365) in alkal. Lösung mit KCN und nachfolgendes Ansäuern (GRAEBE, CARO, *A.* **179**, 199). — Scheidet sich aus heißem verd. Alkohol beim Erkalten in Öltropfen aus, die nur langsam krystallinisch erstarren. Zersetzt sich oberhalb 200°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Löst sich farblos in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit blauvioletter Farbe.

Triacetat („Triacetylhydrocyanrosolsäure") $C_{27}H_{23}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von „Hydrocyanrosolsäure" (s. o.) mit Essigsäureanhydrid auf 140—150° (GRAEBE, CARO, *A.* **179**, 200). — Kleine Säulen. F: 142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit blauvioletter Farbe.

x.x.x.x-Tetrabrom-4.4'.4''-trioxy-3-methyl-triphenylacetonitril $C_{21}H_{13}O_3NBr_4 = (HO)_3C_{20}H_{10}Br_4 \cdot CN$. *B.* Aus Tetrabromrosolsäure (Bd. VIII, S. 366) in alkal. Lösung durch KCN (GRAEBE, CARO, *A.* **179**, 203). — Farblose Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit blauer Farbe.

n) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-26}O_5$.

α-Oxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.4), Triphenylcarbinol-dicarbonsäure-(3.4) $C_{21}H_{16}O_5 = HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Man oxydiert Diphenyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-methan (Bd. V, S. 712) anhaltend mit Chromsäuregemisch, zieht die gebildeten Säuren durch Soda aus und erwärmt sie in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge mit $KMnO_4$ (HEMILIAN, *B.* **19**, 3071). — Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 178° und schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Wasser, schwer in Benzol, fast gar nicht in Ligroin. — Wird durch Natriumamalgam oder durch Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub nicht verändert. Zerfällt beim Schmelzen mit Barythydrat in CO_2 und Triphenylcarbinol. — $Ag_2C_{21}H_{14}O_5$. Amorph. — $CaC_{21}H_{14}O_5$ (bei 110°). Amorph. — $BaC_{21}H_{14}O_5$ (bei 110°). Amorph.

o) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_5$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{24}H_{18}O_5$.

1. ***α.α-Diphenyl-δ-[2-oxy-phenyl]-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-salicylal-bernsteinsäure, α.α-Diphenyl-δ-[2-oxy-phenyl]-fulgensäure*** $C_{24}H_{18}O_5 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.α-Diphenyl-δ-[2-methoxy-phenyl]-fulgensäure $C_{25}H_{20}O_5 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43), γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 949) und Natriumäthylat (STOBBE, BENARY, *B.* **39**, 767). — Schwach gelbe Prismen (aus Alkohol) mit 1 Mol. Alkohol. Verwittert an der Luft. Die alkoholfreie Säure färbt sich bei 205° und schmilzt bei 229—231° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Äther, sehr wenig in CS_2, Benzol, Chloroform, Petroläther. — Geht beim Übergießen mit Acetylchlorid in das entsprechende Fulgid (Syst. No. 2542) über. — $Na_2C_{25}H_{18}O_5$. Farblose Nadeln.

α.α-Diphenyl-δ-[2-äthoxy-phenyl]-fulgensäure $C_{26}H_{22}O_5 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung. — Hellgelbe verwitternde Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig,

Alkohol (STOBBE, NETTEL, *B.* **39**, 768). — $Na_2C_{26}H_{20}O_5 + 2C_2H_6O$ (aus absol. Alkohol). Verliert bei 100° den Krystallalkohol. Das alkoholfreie Salz nimmt an der Luft 6 H_2O auf.

a.a-**Diphenyl-δ-[2-methoxy-phenyl]-fulgensäure-dimethylester** $C_{27}H_{24}O_5$ = $(C_6H_5)_2C:C(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CO_2\cdot CH_3):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der *a.a*.Diphenyl-δ-[2-methoxy-phenyl]-fulgensäure und Methyljodid in Benzol unter Lichtabschluß (STOBBE, *A.* **380**, 106). — Farblose Krystalle (aus Methylalkohol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2. ***a.a-Diphenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-a.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-[4-oxy-benzal]-bernsteinsäure, a.a-Diphenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-fulgensäure*** $C_{24}H_{18}O_5 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a.a-**Diphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-fulgensäure** $C_{25}H_{20}O_5 = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67), γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 949) und Natriumäthylat (STOBBE, NETTEL, *B.* **39**, 764). — Weiße Krystalle (aus Chloroform) mit 1 Mol. Chloroform. F: ca. 211°. Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol. Die chloroform- bezw. benzolfreie Verbindung ist gelb. In konz. Schwefelsäure olivgrün löslich. — $Na_2C_{25}H_{18}O_5$. Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol. — $BaC_{25}H_{18}O_5 + 4H_2O$. Verliert bei 100° 3 Mol. Wasser, das vierte bei 160°, beim Liegen an der Luft werden 4 H_2O wieder aufgenommen.

2. Eine **Säure** $C_{26}H_{22}O_5$, die vielleicht als **δ-Oxy-*a.a*.ζ-triphenyl-*a*.ε-hexadien-β.γ-dicarbonsäure** $(C_6H_5)_2C:C(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ aufzufassen ist, s. bei γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester, Bd. IX, S. 949.

p) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-34}O_5$.

α.β.γ-Triphenyl-β-[α-oxy-benzyl]-propan-α.γ-dicarbonsäure, α.β.α′-Triphenyl-β-[α-oxy-benzyl]-glutarsäure $C_{30}H_{26}O_5 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\cdot [CH(OH)\cdot C_6H_5]\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Dinitril $C_{30}H_{24}ON_2 = NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\cdot [CH(OH)\cdot C_6H_5]\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von gleichmolekularen Mengen Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) in Gegenwart von gepulvertem Cyankalium (SMITH, *Am.* **22**, 255). — F: 181°.

4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

Cyclohexantetrol-(1.2.3.4 oder 1.2.4.5)-carbonsäuren-(1), Chinasäuren $C_7H_{12}O_6 = (HO)_4C_6H_7\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende Chinasäure, l-Chinasäure,*** gewöhnlich schlechthin ***Chinasäure*** genannt $C_7H_{12}O_6 = (HO)_4C_6H_7\cdot CO_2H$. *V.* In den echten Chinarinden (HOFMANN, *Crells Annalen* **1790** II, 314; VAUQUELIN, *A. ch.* [1] **59**, 162; HENRY, PLISSON, *A. ch.* [2] **35**, 166; *Berzelius' Jahresber.* **8** [1829], 246). In der China nova surinamensis, Rinde von Cascarilla magnifolia (HLASIWETZ, *A.* **79**, 144). Im Wiesenheu (LOEW, *J. pr.* [2] **19**, 310; vgl. GORTER, *Ar.* **247**, 190 Anm. 3). Im Kraut von Vaccinium Myrtillus L. (Heidelbeere) (ZWENGER, *A.* **115**, 109; vgl. GOR., *Ar.* **247**, 193 Anm. 3). In den Blättern von Vaccinium Vitis Idaea L. (Preißelbeere) (KANGER, *A. Pth.* **50**, 46; *C.* **1903** II, 893). In den Kaffeebohnen (ZWENGER, SIEBERT, *A. Spl.* **1**, 77; vgl. GOR., *Ar.* **247**, 188). — *B.* Bei der Alkalispaltung der Chlorogensäure (Syst. No. 4865), neben Kaffeesäure (GOR., *A.* **358**, 329; **359**, 221). — *Darst.* Man maceriert Chinarinden 2—3 Tage lang in kaltem Wasser, fällt die Lösung mit Kalkmilch und verdampft sie zur Sirupkonsistenz; beim Erkalten scheidet sich chinasaures Calcium aus (BAUP, *A.* **6**, 7). Man kocht frisches Heidelbeerkraut mit Wasser und Ätzkalk aus, filtriert

und fällt das eingedampfte Filtrat mit Alkohol; man löst das gefällte chinasaure Calcium in Wasser, säuert mit Essigsäure an, fällt Verunreinigungen durch Zusatz von neutralem Bleiacetat und behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff; beim Eindampfen krystallisiert chinasaures Calcium (ZWENGER, *A.* **115**, 109). Das Calciumsalz wird umkrystallisiert und mit verd. Schwefelsäure (WOSKRESSENSKI, *A.* **27**, 260) oder mit Oxalsäure (HESSE, *A.* **110**, 334) zerlegt. — Prismen (aus Wasser). Monoklin (KNOP, *A.* **119**, 327). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 57; GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**. 542). F: 161,6° (korr.) (HESSE, *A.* **114**, 292), 161—162° (ZW., SIE.), 162° (GOR., *A.* **359**, 221). D: 1,637; löslich in 2,5 Tln. Wasser von 9° (HENRY, PLISSON, *A. ch.* [2] **41**, 327; *Berzelius' Jahresber.* **10** [1831], 186). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, **196**. Brechungsindex wäßr. Lösungen: EIJKMAN, *B.* **24**, 1297. Molekularrefraktion: KANONNIKOW, Ж. **15**, 461; *B.* **16**, 3050; *J. pr.* [2] **31**, 348. $[\alpha]_D^{15}$: —43,84° (in 6%iger wäßr. Lösung) (HESSE, *A.* **176**, 124); $[\alpha]_D^{20}$: —44,03° (in 19,74%iger wäßr. Lösung) (THOMSEN, *J. pr.* [2] **35**, 156); $[\alpha]_D^{25,5}$: —42,1° (in 5%iger wäßr. Lösung) (GOR., *A.* **359**, 221). Das spezifische Drehungsvermögen ist von der Konzentration nahezu unabhängig (EIJK.). Drehungsvermögen von chinasauren Salzen: THOMSEN, *J. pr.* [2] **35**, 156; OUDEMANS, *R.* **4**, 172. Beeinflussung des Drehungsvermögens durch Uranylsalzlösung: WALDEN, *B.* **30**, 2891, 2894; durch Molybdän-, Wolfram-, Uran-, Titan- und Zirkon-Verbindungen: RIMBACH, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **44**, 467; durch alkal. Kupferlösung: GROSSMANN, *C.* **1907 I**, 26. Beeinflussung der ultravioletten Absorption durch Komplexbildung mit Kupfer in alkal. Lösung: BYK, *Ph. Ch.* **61**, 54. Molekulare Verbrennungswärme: 833,7 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] **13**, 342). Wärmetönung bei der Neutralisation durch NaOH: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 196. Elektr. Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 368. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 14,1°: $2,77 \times 10^{-4}$ (EIJKMAN, *B.* **24**, 1298). Farbveränderung von Tropäolin 00 als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 106. Komplexbildung mit Molybdänsäure: RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* **52**, 401. — Chinasäure spaltet beim Erhitzen auf 200—250° Wasser ab unter Bildung von (optisch inaktivem) Chinid $C_7H_{10}O_5$ (Syst. No. 2549) (HESSE, *A.* **110**, 335; EIJKMAN, *B.* **24**, 1297). Bei der trocknen Destillation von Chinasäure entstehen: Benzol, Phenol, Hydrochinon, Salicylaldehyd und Benzoesäure (WÖHLER, *A.* **51**, 146). Beim Erwärmen von Chinasäure mit ca. 4 Tln. $KMnO_4$ und 1 Tl. Schwefelsäure wird Chinon gebildet (WOSKR., *A.* **27**, 268; WÖH., *A.* **51**, 148). $AgNO_3$-Lösung wird beim Erwärmen mit Chinasäure reduziert, $HgCl_2$ nicht (GOR., *A.* **359**, 221). Beim Kochen einer wäßr. Chinasäurelösung mit PbO_2 entsteht Hydrochinon (HESSE, *A.* **114**, 296). Beim Schmelzen von Chinasäure mit Kali (GRAEBE, *A.* **138**, 203) oder mit Natron (HESSE, *A.* **200**, 239) wird Protocatechusäure gebildet. Die Ausbeute an Protocatechusäure wird größer beim Verschmelzen mit Kali in Gegenwart von Bleidioxyd oder Bleioxyd (GRAEBE, KRAFT, *B.* **39**, 802). Durch Eintropfen von Brom in wäßr. Chinasäurelösung und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade wird ebenfalls Protocatechusäure gebildet (HESSE, *A.* **112**, 52; FITTIG, MACALPINE, *A.* **168**, 112; HESSE, *A.* **200**, 237). Beim Behandeln von Chinasäure mit Jod und Kalilauge entsteht Jodoform (LIEBEN, *A. Spl.* **7**, 227). Erhitzt man Chinasäure mit konz. Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 115—120°, so wird sie zu Benzoesäure reduziert (LAUTEMANN, *A.* **125**, 9). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Druckrohr auf 130° werden neben anderen Produkten Hydrochinon, Protocatechusäure und viel Benzoesäure gebildet (FITTIG, HILLEBRAND, *A.* **193**, 197). Chinasäure wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 140—150° unter Bildung von Hydrochinon und 4-Oxy-benzoesäure zersetzt (HESSE, *A.* **200**, 238). Chinasäure spaltet beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure CO ab unter Bildung von Hydrochinondisulfonsäure (Syst. No. 1563) (HESSE, *A.* **110**, 195; vgl. auch BISTRZYCKI, SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1667). Bildet bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Gegenwart von P_2O_5 eine N-haltige, sauer reagierende, aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 157° krystallisierende Verbindung (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 46). Beim Erwärmen mit 5 Mol.-Gew. PCl_5 liefert Chinasäure 3-Chlor-benzoylchlorid (GRAEBE, *A.* **138**, 200). Chinasäure zersetzt sich beim Erhitzen ihrer Lösung in Glycerin unter Entwicklung von Kohlensäure (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C.* **1905 I**, 671). Beim Kochen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylchinid (Syst. No. 2549); erhitzt man Chinasäure mit Essigsäureanhydrid auf 240°, so resultiert Isotriacetylchinid (Syst. No. 2549) (ERWIG, KOENIGS, *B.* **22**, 1457). Beim Kochen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ entsteht Tetraacetyl-chinasäure (S. 537) (ERWIG, KOENIGS, *B.* **22**, 1461). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chinasäure mit 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid am Rückflußkühler auf 130—140° entsteht Tetrabenzoyl-chinasäure (S. 537) neben einer Verbindung $C_{28}H_{22}O_8 + H_2O$ (S. 537) und einer geringen Menge einer bei 180—182° schmelzenden Verbindung; bei der Benzoylierung in Pyridinlösung entstehen Tribenzoylchinid und etwas Tetrabenzoylchinasäure (ECHT.). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chinasäure mit 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid über freier Flamme in Gegenwart von $ZnCl_2$ werden CO_2 und H_2O abgespalten und Dibenzoylhydrochinon gebildet (ECHT.). Bei der Gärung von chinasaurem Calcium durch Spaltpilze an der Luft wird Protocatechusäure gebildet; erfolgt die Gärung bei Luftabschluß,

so werden nur Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten (LOEW, *B.* **14**, 450). Bildung von Protocatechusäure durch den Micrococcus chinicus: EMMERLING, ABDERHALDEN, *C.* **1903** I, 1190. Zum pharmakologischen Verhalten der Chinasäure vgl. HUPFER, *H.* **37**, 302. Nachweis von Chinasäure durch Überführung derselben in das in Äther unlösliche Dibenzoylhydrochinon: ECHTERMEIER.

$NH_4C_7H_{11}O_6$. Krystalle (aus Wasser). F: 179°; spaltet beim Erhitzen NH_3 ab (KNÖPFER, *Ar.* **245**, 79). — $NaC_7H_{11}O_6 + 2H_2O$. Prismen oder Tafeln. Rhombisch (CLEMM, *A.* **110**, 348). Löslich in ½ Tl. Wasser von 15° (BAUP, *A.* **6**, 5). — $Cu(C_7H_{11}O_6)_2 + 5H_2O$. Blaßblaue Nadeln. Verwittert an der Luft; löslich in etwa 3 Tln. kaltem Wasser (BAUP, *A.* **6**, 8). — $CuC_7H_{10}O_6 + 2H_2O$ (LIEBIG, *A.* **6**, 17). Grüne Kryställchen. Löslich in 1150—1200 Tln. Wasser von 18° (BAUP, *A.* **6**, 9). — $AgC_7H_{11}O_6$ (BAUP, *A.* **6**, 12; WOSKRESSENSKI, *A.* **27**, 262; HESSE, *A.* **110**, 339). — $Mg(C_7H_{11}O_6)_2 + 6H_2O$. Radialfaserige Warzen. Wird bei 100° wasserfrei (CLEMM, *A.* **110**, 351). Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 542). — $Ca(C_7H_{11}O_6)_2 + 10H_2O$ (BAUP, *A.* **6**, 5; LIEBIG, *A.* **6**, 19; HESSE, *A.* **110**, 336; CLEMM, *A.* **110**, 349; ZWENGER, SIEBERT, *A. Spl.* **1**, 78, 80). Rhombenartige Blättchen. Schmilzt bei ca. 50° in seinem Krystallwasser (GORTER, *A.* **359**, 222). Wird bei 120° wasserfrei (H.; Z., S.). Löslich in 6 Tln. Wasser bei 16° (B.), löslich in wäßrigem, unlöslich in absolutem Alkohol (Z., S.). Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 542). — Verbindung von chinasaurem Calcium mit essigsaurem Calcium $Ca(C_2H_3O_2)(C_7H_{11}O_6) + H_2O$. Blumenkohlartige Masse. Wird bei 150° noch nicht wasserfrei; beginnt bei 180° sich zu zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (GUNDELACH, *C. r.* **82**, 1268; *J.* **1876**, 590). — $Sr(C_7H_{11}O_6)_2 + 10H_2O$. Ähnelt ganz dem Calciumsalz (CLEMM, *A.* **110**, 350). — $Sr(C_7H_{11}O_6)_2 + 15H_2O$. Nadeln. Verwittert rasch an der Luft (CLEMM, *A.* **110**, 350). — $Ba(C_7H_{11}O_6)_2 + 6H_2O$ (BAUP, *A.* **6**, 8; CLEMM, *A.* **110**, 350). Spitze Doppelpyramiden oder krystallinische Masse. — $Zn(C_7H_{11}O_6)_2$ (ZWENGER, SIEBERT, *A. Spl.* **1**, 81; GORTER, *A.* **359**, 222). Krystalle (aus Wasser + Alkohol). — $Cd(C_7H_{11}O_6)_2$. Ist dem Mangansalz ähnlich. Löslich in 230 Tln. kaltem Wasser (CLEMM, *A.* **110**, 353). — $Pb(C_7H_{11}O_6)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (BAUP, *A.* **6**, 10). — $Pb_2C_7H_8O_6$ (bei 200°) (WOSKRESSENSKI, *A.* **27**, 263). — $Mn(C_7H_{11}O_6)_2$. Krusten. Löslich in 200 Tln. kaltem Wasser (CLEMM, *A.* **110**, 353). — $Fe(C_7H_{10}O_6)(C_7H_{11}O_6)$ (bei 100°). Chromoxydfarbene mikroskopische Blättchen. Zersetzt sich bei 170° (HESSE, *A.* **114**, 293). — $Co(C_7H_{11}O_6)_2 + 5H_2O$. Krystallisiert schwer in kleinen roten Warzen. Verwittert an der Luft oder über Schwefelsäure (CLEMM, *A.* **110**, 351). — $Ni(C_7H_{11}O_6)_2 + 5H_2O$. Grüne Warzen. Krystallisiert schwer (CLEMM, *A.* **110**, 352). — Chinasaurer Harnstoff $2CH_4ON_2 + C_7H_{12}O_6$. *B.* Aus der wäßr. oder wäßr.-alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chinasäure und 2 Mol.-Gew. Harnstoff durch Eindampfen unterhalb 70° (SCHÜTZ & DALLMANN, D. R. P. 124426; *C.* **1901** II, 961; *Frdl.* **6**, 1221). Prismatische Krystalle. F: 107° (v. NOORDEN, *C.* **1902** I, 222), 106—107°; zersetzt sich bei höherer Temp. (SCH. & D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH. & D.; v. N.). Wurde unter dem Namen „Urol" als Gichtmittel empfohlen (SCH. & D.; v. N.).

Verbindung $C_{28}H_{24}O_9 = C_{28}H_{22}O_8 + H_2O$ (?). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Chinasäure mit 4 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 130—140° neben anderen Produkten (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 48). — Nadeln (aus Eisessig oder Essigester). Sintert bei 90° und schmilzt bei 107—108°. Löslich in heißem Alkohol und Äther; die Lösung reagiert neutral.

Tetraacetyl-l-chinasäure $C_{15}H_{20}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_7 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 5 g Chinasäure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und einem erbsengroßen Stückchen $ZnCl_2$ 10—15 Minuten lang, verjagt das Essigsäureanhydrid, verdunstet den Rückstand mit Alkohol, wäscht ihn dann mit der 3—4-fachen Menge Wasser und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung wäscht man mit Wasser, schüttelt mit verd. Sodalösung, säuert die abgehobene Sodalösung sofort mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus; schließlich läßt man die mit Wasser gewaschene und über $CaCl_2$ entwässerte Ätherlösung verdunsten (ERWIG, KOENIGS, *B.* **22**, 1461). — Krystallinisch. F: 132—136° (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 45), 130° bis 136°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in CS_2, ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in Sodalösung (ER., K.). $[\alpha]_D^{20}$: —22,50° (in Alkohol; c = 5,120) (HAARS, *Ar.* **243**, 179). — $AgC_{15}H_{19}O_{10}$. Spieße. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ER., K.).

Tetrabenzoyl-l-chinasäure $C_{35}H_{28}O_{10} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_7 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 15 g pulverisierte Chinasäure mit 45 g Benzoylchlorid auf 130—140° (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 47). — Amorph. Enthält 2 Mol. H_2O, von denen das eine bei 95° entweicht. Schmilzt bei 137—138°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $NaC_{35}H_{27}O_{10} + 2H_2O$. Weiße Krystallmasse. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — $AgC_{35}H_{27}O_{10} + 3H_2O$. Weißer, am Licht sich gelbbraun färbender, käsiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und NH_3.

[3.4-Dioxy-cinnamoyl]-l-chinasäure, Kaffoyl-l-chinasäure $C_{16}H_{18}O_9 = [(HO)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O](HO)_3C_6H_7 \cdot CO_2H$. Diese Formel kommt auf Grund einer nach

dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von FREUDENBERG (*B.* **53**, 232) der Chlorogensäure zu, die unter Syst. No. 4865 behandelt wird.

[l-Chinasäure]-methylester $C_8H_{14}O_6 = (HO)_4C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Chinasäure und CH_3I am Rückflußkühler (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 42; KNÖPFER, *Ar.* **245**, 78). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 120° (K.). Schmilzt bei 126° zu einer milchigen Flüssigkeit, die bei 142—143° klar wird; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol (E.).

[l-Chinasäure]-äthylester $C_9H_{16}O_6 = (HO)_4C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Chinasäure mit Äthyljodid beim Erhitzen im Wasserbade (HESSE, *A.* **110**, 340). — Zähflüssige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Äther; schmeckt sehr bitter.

Monoäthyläther-[l-chinasäure]-äthylester $C_{11}H_{20}O_6 = (C_2H_5 \cdot O)(HO)_3C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem trocknen Bleisalz des Chinasäureäthylesters und C_2H_5I im geschlossenen Rohr bei 125° (KNÖPFER, *Ar.* **245**, 79). — Zähe Flüssigkeit. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther.

Tetraacetyl-[l-chinasäure]-äthylester $C_{17}H_{24}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von Chinasäureäthylester mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß (FITTIG, HILLEBRAND, *A.* **193**, 194). Aus tetraacetylchinasaurem Silber und C_2H_5I auf dem Wasserbade (ERWIG, KOENIGS, *B.* **22**, 1462). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Rhombisch (F., H.). F: 135° (F., H.), 135—136° (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 45). Sublimiert unzersetzt; schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol oder Äther (F., H.). — Zersetzt sich erst bei längerem Kochen mit Wasser (F., H.).

Tetraacetyl-[l-chinasäure]-phenylester $C_{21}H_{24}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von $POCl_3$ auf ein auf 125° erhitztes Gemisch von Tetraacetylchinasäure mit der berechneten Menge Phenol (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 45). — Derbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser und Äther.

[l-Chinasäure]-amid $C_7H_{13}O_5N = (HO)_4C_6H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 5 g Chinasäureäthylester mit 20 ccm alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 125° (KNÖPFER, *Ar.* **245**, 78). — Krystalle. F: 132°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

b) ***Rechtsdrehende Chinasäure, d-Chinasäure*** $C_7H_{12}O_6 = (HO)_4C_6H_7 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von dl-Chinasäure mit Chinin, Brucin oder gewissen Mikroorganismen (v. LIPPMANN, *B.* **34**, 1160). — Luftbeständige Prismen. F: 164°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: + 44° (in wäßr. Lösung; c = 10). — $CuC_7H_{10}O_6$. Grüne Kryställchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

c) ***Inaktive Chinasäure, dl-Chinasäure*** $C_7H_{12}O_6 = (HO)_4C_6H_7 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von aktiver Chinasäure auf 200—250° entsteht inaktives Chinid $C_7H_{10}O_5$ (Syst. No. 2549) (HESSE, *A.* **110**, 335; EIJKMAN, *B.* **24**, 1297). Es wurde auch aus einem technischen Produkt erhalten, das beim Trocknen von Köpfen und Blättern der Zuckerrübe an den kälteren Stellen der Trockenvorrichtung sich absetzte (v. LIPPMANN, *B.* **34**, 1159). Durch Kochen des Chinids mit Kalkmilch wurde das Calciumsalz der inakt. Chinasäure erhalten; dieses liefert mit verd. Schwefelsäure inaktive Chinasäure (EIJKMAN, *B.* **24**, 1297). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 9°: $2{,}2 \times 10^{-4}$ (E.). — Läßt sich mit Hilfe von Chinin oder Brucin sowie durch gewisse Mikroorganismen in die aktiven Komponenten spalten (v. L.). — $Ca(C_7H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$ (E.; v. L.). Nadeln.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. **Cyclobutandiol-(1.2)-dicarbonsäure-(1.2)** $C_6H_8O_6 = \begin{array}{l} H_2C-C(OH) \cdot CO_2H \\ \quad | \qquad\quad | \\ H_2C-C(OH) \cdot CO_2H \end{array}$.
(CO_2H zu CO_2H in cis-Stellung.) *B.* Neben 2-Brom-cyclobuten-(1)-carbonsäure-(1) bei der Einw. von Ag_2O auf eine heiße wäßr. Lösung von 1.2-Dibrom-cis-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 725) (PERKIN, *Soc.* **65**, 972). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser. — Verkohlt beim Erhitzen leicht, nach verbranntem Zucker riechend. Reduziert ammoniakalische Silberlösung bei 80—100°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{12}O_6$.

1. ***Cyclohexandiol-(1.2)-dicarbonsäure-(1.2). 1.2-Dioxy-hexahydrophthalsäure, Tartrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_6 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CO_2H \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Brom-1-oxy-hexahydrophthalsäure (Brommalophthalsäure) (S. 459) mit Barythydrat (BAEYER, *A.* **166**, 355). — Prismen mit $2H_2O$. Wird im Vakuum wasserfrei. F: 178—180° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit HI Hexahydrophthalsäure. Mit Calciumacetat entsteht beim Erwärmen ein krystallinischer Niederschlag, mit Bariumacetat ein blättriger Niederschlag, der sich in Essigsäure und in viel heißem Wasser löst. — $PbC_8H_{10}O_6 + H_2O$. Nadeln.

2. ***Cyclohexandiol-(1.3)-dicarbonsäure-(1.3), 1.3-Dioxy-hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_6 = H_2C{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\\ CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\end{array}{>}CH_2$. *B.* Das Dinitril (s. u.) entsteht, wenn man zu einem eiskalten Gemisch von 20 g Dihydroresorcin und 25 g KCN 30 ccm Salzsäure (D: 1,19) tropfen läßt, sowie auch beim längeren Stehen einer Lösung von Dihydroresorcin in 37%iger wäßr. Blausäure; man verseift das Dinitril durch Aufkochen mit konz. Salzsäure und reinigt die Säure in Form ihres Bariumsalzes (MERLING, *A.* **278**, 49, 51). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 217—218° unter lebhafter Gasentwicklung. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $BaC_8H_{10}O_6 + 4H_2O$. Prismen.

Dinitril, Dihydroresorcin-dicyanhydrin $C_8H_{10}O_2N_2 = (HO)_2C_6H_8(CN)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Sirup. — Wasser spaltet partiell in Dihydroresorcin und HCN (M., *A.* **278**, 49). Liefert mit konz. Salzsäure bei höchstens 45° das Imid der 1.3-Dioxyhexahydroisophthalsäure (Syst. No. 3241), beim Kochen 1.3-Dioxy-hexahydroisophthalsäure (M.).

3. ***Cyclohexandiol-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4), 1.4-Dioxy-hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_6 = \begin{array}{l}HO\\HO_2C\end{array}{>}C{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{array}{>}C{<}\begin{array}{l}OH\\CO_2H\end{array}$.

a) ***1.4-Dioxy-hexahydroterephthalsäure von Baeyer, Noyes*** $C_8H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* Wurde in Form ihres Dinitrils (s. u.) erhalten beim Eintropfen von 3 ccm konz. Salzsäure in ein Gemisch aus 1 g Cyclohexandion-(1.4) und 1,5 g KCN; aus dem Dinitril läßt sich durch Kochen mit konz. Salzsäure und dann mit Barytwasser das Bariumsalz der Säure erhalten (BAEYER, NOYES, *B.* **22**, 2176). — $BaC_8H_{10}O_6 + 3^1/_2H_2O$ (?). Prismen und Nadeln (aus heißem Wasser). Verliert das Wasser bei 170—180°. Sehr wenig löslich.

Dinitril, Cyclohexandion-(1.4)-dicyanhydrin von Baeyer, Noyes $C_8H_{10}O_2N_2 = (HO)_2C_6H_8(CN)_2$. (Räumliche Stellung der CN-Gruppen unbekannt.) — *B.* s. o. bei der Säure. — Schmilzt unter Zersetzung bei 180° (B., N., *B.* **22**, 2176). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Äther, sehr leicht in Alkohol.

b) ***1.4-Dioxy-hexahydroterephthalsäure von Zelinsky, Schlesinger*** $C_8H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_8(CO_2H)_2$. *B.* Das Dinitril (s. u.) erhält man, wenn man wäßr. Lösung von 13 g KCN und 10,8 g Cyclohexandion-(1.4) langsam, aber ohne zu kühlen, mit 20 ccm rauchender Salzsäure versetzt; zur Verseifung trägt man das Dinitril in konz. Schwefelsäure ein, verdünnt nach 24 Stdn. mit 2 Vol. Wasser und erhitzt 1 Stde. zum Sieden (ZELINSKY, SCHLESINGER, *B.* **40**, 2890). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 122° (teilweise Zersetzung und Sublimation). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter beim Erwärmen. — $BaC_8H_{10}O_6 + 3H_2O$. Prismen und abgeplattete Krystalle (aus heißem Wasser). Verliert das Wasser bei 180°.

Dinitril, Cyclohexandion-(1.4)-dicyanhydrin von Zelinsky, Schlesinger $C_8H_{10}O_2N_2 = (HO)_2C_6H_8(CN)_2$. (Räumliche Stellung der CN-Gruppen unbekannt.) — *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle (aus Wasser). F: 152—154° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (Z., SCH., *B.* **40**, 2890).

4. ***Cyclohexandiol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_6 = HO_2C\cdot HC{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot CH(OH)\\CH(OH)\cdot CH_2\end{array}{>}CH\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_6 = (HO)_2C_6H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln des aus Succinylobernsteinsäurediäthylester (Syst. No. 1353a) mit Natriumamalgam erhaltenen Reaktionsproduktes mit Methylalkohol und HCl (STOLLÉ, *B.* **33**, 392). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 187°. Sublimierbar. Löslich in $CHCl_3$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = (HO)_2C_6H_8(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandeln des aus Succinylobernsteinsäurediäthylester mit Natriumamalgam erhaltenen Reaktionsproduktes mit Alkohol und HCl (STOLLÉ, *B.* **33**, 390). — Krystallinische Masse (aus Alkohol). *F:* 135—136°. Etwas löslich in Wasser.

3. **1.1-Dimethyl-cyclopentandiol-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5), 4.5-Dioxy-apocamphersäure** $C_9H_{14}O_6 = \begin{matrix} HO\cdot CH-CH(CO_2H) \\ HO\cdot CH-CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Man reduziert Diketoapocamphersäuredimethylester (Syst. No. 1353a) mit Natriumamalgam in verd. Sodalösung unter Durchleiten eines CO_2-Stromes. Sobald das Natrium verbraucht ist, unterbricht man das Einleiten von CO_2 und erwärmt zur Vervollständigung der Verseifung auf dem Wasserbade (KOMPPA, *B.* **34**, 2473; *A.* **368**, 141). — Dicker gelbbrauner Sirup, der bei mehrmonatigem Stehen Krystalle abscheidet. — Liefert bei der Destillation im Vakuum beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder HCl oder beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure 1.1-Dimethyl-cyclopentadien-(2.4)-dicarbonsäure-(2.5) (Bd. IX, S. 787); beim Kochen mit HI und rotem Phosphor entsteht 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(2.5) (Isodehydroapocamphersäure) (Bd. IX, S. 777). — Kupfersalz. Blaugrün, amorph. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_9H_{12}O_6$. Weißes amorphes Pulver. — $BaC_9H_{12}O_6$. Etwas gelbliches, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser. — Bleisalz. Amorpher, im Überschusse des Fällungsmittels (Bleiacetatlösung) löslicher Niederschlag.

4. **1.2.2-Trimethyl-cyclopentandiol-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3), 4.5-Dioxy-camphersäure**[1] $C_{10}H_{16}O_6 = \begin{matrix} HO\cdot HC\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ HO\cdot HC\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumamalgam im Kohlensäurestrom auf in Soda gelösten Diketocamphersäuredimethylester (Syst. No. 1353a) und nachfolgende Verseifung durch siedende Barytlösung (KOMPPA, *B.* **36**, 4333; *A.* **370**, 221). — Gelblicher Sirup. Läßt sich mit HI und rotem Phosphor zu Dehydrocamphersäure (Bd. IX, S. 779) reduzieren. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_6$. — $BaC_{10}H_{14}O_6 + H_2O$.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_{10}O_6$.

1. ***Cyclohexen-(1)-diol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-Δ^1-tetrahydroterephthalsäure*** bezw. ***Cyclohexanol-(5)-on-(2)-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_8H_{10}O_6 = HO_2C\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2-C(OH) \\ CH(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{——}CO \\ CH(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 1452.

2. ***Cyclohexen-(x)-diol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-Δ^x-tetrahydroterephthalsäure aus 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester*** $C_8H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_6(CO_2H)_2$ s. S. 556.

2. 1-Methyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4) $C_9H_{12}O_6$ =

$(HO)(CH_3)C\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{——}C(OH) \\ CH(CO_2H)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot CO_2H$. Als Diäthylester dieser Säure ist die Enol-Form des 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (Syst. No. 1452) aufzufassen.

3. 1.3-Dimethyl-cyclohexen-4-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4) $C_{10}H_{14}O_6$ =

$(HO)(CH_3)C\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{————}C(OH) \\ CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>C\cdot CO_2H$. Als Diäthylester dieser Säure ist die Enol-Form des 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters („Äthyliden-bis-acetessigester", Syst. No. 1452) aufzufassen.

4. Tetraoxytetrahydroabietinsäure $C_{20}H_{34}O_6 = (HO)_4C_{20}H_{30}O_2$ s. bei Terpentin, Syst. No. 4740.

[1]) Bezifferung der Camphersäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 745.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. 2.3.4.5-Tetraoxy-benzol-carbonsäure-(1), 2.3.4.5-Tetraoxy-benzoesäure $C_7H_6O_6 = (HO)_4C_6H \cdot CO_2H$.

3.4-Dioxy-2.5-dimethoxy-benzoesäure, 2.5-Dimethoxy-protocatechusäure [1]) $C_9H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)_2C_6H \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. THOMS, *B.* **36**, 1714. — *B.* Beim Schmelzen von Apiolsäure (Syst. No. 2890) mit Kali und etwas Wasser (BARTOLOTTI, *G.* **22** I, 562). — Kryställchen (aus Essigester). F: 147—148°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, unlöslich in Ligroin. $FeCl_3$ erzeugt eine blaue Färbung.

4-Oxy-2.3.5-trimethoxy- oder 3-Oxy-2.4.5-trimethoxy-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_6H \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Petersilien-Isoapiol (Syst. No. 2718) mit methylalkoholischem Kali auf 140°, behandelt das Reaktionsprodukt mit CH_3I und oxydiert das so erhaltene Öl mit $KMnO_4$ (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 1803). — Krystalle (aus Wasser). F: 139—140°.

2-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure, 3.4.5-Trimethoxy-salicylsäure [2]) $C_{10}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_6H \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem 2-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester (s. u.) durch Diazotieren von Aminotrimethyläthergallussäuremethylester in salzsaurer Lösung und Aufkochen der Diazolösung (HAMBURG, *M.* **19**, 603, 606). — Krystallnadeln. F: 191° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Gallussäure.

2.3.4.5-Tetramethoxy-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_4C_6H \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei der Oxydation der Fraktion vom Siedepunkt 277—283° des Petersilienöls (Syst. No. 4728) mittels alkal. $KMnO_4$-Lösung; daneben entstehen Trimethyläthergallussäure (S. 481), Myristicinsäure (Syst. No. 2889) und Apiolsäure (Syst. No. 2890) (BIGNAMI, TESTONI, *G.* **30** I, 245; vgl. THOMS, *B.* **41**, 2759). — Nadelförmige Krystalle (aus Petroläther oder CS_2). F: 87° (B., TE.). Leicht löslich in Alkohol, siedendem Wasser, Aceton, Essigester, Alkoholen und Benzol (B., TE.). — Liefert durch CO_2-Abspaltung Tetramethylapionol (Bd. VI, S. 1153) (B., TE.). — $Ba(C_{11}H_{13}O_6)_2 + 2 H_2O$. Rhomboeder (B., TE.).

2-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester, 3.4.5-Trimethoxy-salicylsäure-methylester [2]) $C_{11}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_6H \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Oxy-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure durch Diazotieren von Aminotrimethyläthergallussäuremethylester in salzsaurer Lösung und Aufkochen der Diazolösung (HAMBURG, *M.* **19**, 604). — Krystalle. F: 85°. Unlöslich in Wasser. leicht löslich in Alkohol und Äther, sowie in Kalilauge.

2. Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_6$.

1. ***Cyclohexadien-diol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_6 = (HO_2)C_6H_4(CO_2H)_2$. Von Cyclohexadien-diol-(2.5)-dicarbonsäuren-(1.4) (vgl. dazu auch Succinylobernsteinsäure, Syst. No. 1353a) sind (von desmotropen Ketoformen abgesehen) sechs Isomere möglich:

I. $HO_2C \cdot C{<}{C(OH)—CH \atop CH_2 \cdot CH(OH)}{>}C \cdot CO_2H$
2.5-Dioxy-$\Delta^{1.3}$-dihydroterephthalsäure

II. $HO_2C \cdot C{<}{C(OH) \cdot CH_2 \atop CH_2 \cdot C(OH)}{>}C \cdot CO_2H$
2.5-Dioxy-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure

III. $HO_2C \cdot C{<}{C(OH) \cdot CH_2 \atop CH : C(OH)}{>}CH \cdot CO_2H$
2.5-Dioxy-$\Delta^{1.5}$-dihydroterephthalsäure

IV. $HO_2C \cdot CH{<}{C(OH) : CH \atop CH : C(OH)}{>}CH \cdot CO_2H$
2.5-Dioxy-$\Delta^{2.5}$-dihydroterephthalsäure

V. $HO_2C \cdot HC{<}{CH(OH) \cdot CH \atop CH = C(OH)}{>}C \cdot CO_2H$
2.5-Dioxy-$\Delta^{3.5}$-dihydroterephthalsäure

VI. $HO_2C \cdot C{<}{CH(OH) \cdot CH \atop CH \cdot CH(OH)}{>}C \cdot CO_2H$
2.5-Dioxy-$\Delta^{3.6}$-dihydroterephthalsäure

Von welchem dieser Isomeren jedes einzelne der im folgenden aufgeführten Derivate ahzuleiten ist, ist nicht bekannt.

α-[2.5-Dibenzyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester], α-[O.O-Dibenzyl-succinylobernsteinsäure-diäthylester] $C_{26}H_{28}O_6 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 5 Minuten langem Erhitzen einer alkoh. Lösung von 2.5-Dibenzyloxy-terephthalsäure-diäthylester (S. 556) mit Zinkstaub und HCl (NEF, *A.* **258**, 301). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Sublimiert unzersetzt. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

---

[1]) Bezifferung der Protocatechusäure in diesem Handbuch s. S. 389.
[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

β-[2.5-Dibenzyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester] (?), β-[O.O-Dibenzyl-succinylobernsteinsäure-diäthylester] (?)[1] $C_{26}H_{28}O_6 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Entsteht neben dem γ-Derivat beim Kochen des Dinatriumsalzes des Succinylobernsteinsäurediäthylesters (Syst. No. 1353a) mit Benzylchlorid; man trennt die beiden Isomeren durch wiederholtes Umkrystallisieren aus viel Alkohol, in welchem das β-Derivat weniger löslich ist (NEF, *A.* **258**, 302). — Nadeln. F: 148,5°. — Wird von salpetriger Säure oder von Chromsäure in Eisessig nicht angegriffen. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure in der Kälte erhält man eine polymere Form $(C_{26}H_{28}O_6)_x$ [Krystalle (aus Eisessig); F: 272°; unzersetzt flüchtig; wenig löslich, außer in Chloroform].

γ-[2.5-Dibenzyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester] (?), γ-[O.O-Dibenzyl-succinylobernsteinsäure-diäthylester] (?)[1] $C_{26}H_{28}O_6 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Entsteht neben β-[2.5-Dibenzyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester] (?) beim Kochen des Dinatriumsalzes des Succinylobernsteinsäurediäthylesters (Syst. No. 1353a) mit Benzylchlorid; man löst das Gemisch der Ester in kalter konz. Schwefelsäure, wobei der β-Ester in sein Polymeres übergeht, und gießt die Lösung in Wasser; nach dem Extrahieren mit Chloroform, Behandeln mit Natronlauge usw. hinterbleibt ein Gemisch des polymeren β-Esters mit dem γ-Ester; man zerlegt dieses Gemisch durch Behandeln mit heißem Alkohol, in welchem sich der polymere β-Ester nur spurenweise löst, der γ-Ester leicht löslich ist (NEF, *A.* **258**, 302, 304). — Nadeln. F: 140,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

2.5-Diacetoxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester, O.O-Diacetyl-succinylobernsteinsäure-diäthylester $C_{16}H_{20}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester (Syst. No. 1353a) und Acetylchlorid bei 115—120° im geschlossenen Rohr (WEDEL, *A.* **219**, 85). Aus dem Dinatriumsalz des Succinylobernsteinsäurediäthylesters und Acetylchlorid (BAEYER, *B.* **19**, 428; NEF, *A.* **258**, 306). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *A.* **258**, 307; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 649). F: 168—169° (W.), 169° (N.), 170—171° (B.). Sublimiert unzersetzt in Nadeln (W.). Löslich in 50 Tln. siedenden Alkohols; die Lösung fluoresciert nicht (W.). — Wird beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in Alkohol, Essigsäure und Succinylobernsteinsäure zerlegt (W.). Zerfällt beim Umkrystallisieren aus Alkohol langsam unter Bildung von Essigsäureäthylester und Succinylobernsteinsäurediäthylester (N.).

α-[2.5-Dibenzoyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester], α-[O.O-Dibenzoyl-succinylobernsteinsäure-diäthylester] $C_{26}H_{24}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln des Dinatriumsalzes des Succinylobernsteinsäurediäthylesters mit Benzoylchlorid (NEF, *A.* **258**, 310). Entsteht neben dem β- und dem γ-Isomeren (s. u.) durch Behandeln von 2.5-Dibenzoyloxy-terephthalsäure-diäthylester (S. 556) in Alkohol mit Zinkstaub und konz. wäßr. Salzsäure; beim fraktionierten Krystallisieren des Gemisches der drei Isomeren aus Alkohol scheidet sich zunächst das α-Derivat aus; aus den in Alkohol leichter löslichen Fraktionen erhält man durch langsames Krystallisieren aus Äther + Petroläther (Kp: 30—50°) das β-Derivat in Würfeln und rechtwinkligen Tafeln, das γ-Derivat in schiefwinkligen Tafeln; man trennt sie durch Auslesen (N.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. — Unzersetzt flüchtig. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Wird in verdünnter Lösung in Schwefelkohlenstoff durch die berechnete Menge Brom zu 2.5-Dibenzoyloxy-terephthalsäure-diäthylester oxydiert. Konz. Schwefelsäure spaltet sofort in Succinylobernsteinsäurediäthylester und Benzoesäure.

β-[2.5-Dibenzoyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester], β-[O.O-Dibenzoyl-succinylobernsteinsäure-diäthylester] $C_{26}H_{24}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei α-[2.5-Dibenzoyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester]. — Würfelförmige Krystalle und rechtwinklige Tafeln (aus Äther und CS_2). F: 138°; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther; zeigt das gleiche Verhalten wie das α-Derivat (NEF, *A.* **258**, 312).

γ-[2.5-Dibenzoyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester], γ-[O.O-Dibenzoyl-succinylobernsteinsäure-diäthylester] $C_{26}H_{24}O_8 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei α-[2.5-Dibenzoyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester]. — Schiefwinklige Tafeln. F: 102,5°; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther; zeigt das gleiche Verhalten wie das α-Derivat (NEF, *A.* **258**, 313).

2.5-Bis-[carbäthoxy-oxy]-dihydroterephthalsäure-diäthylester, O.O-Dicarbäthoxy-succinylobernsteinsäure-diäthylester $C_{18}H_{24}O_{10} = (C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen der Dinatriumverbindung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters (Syst. No. 1353a) mit Chlorameisensäureäthylester (KISHNER, Ж. **25**, 129; *B.* **26** Ref., 590). —

[1] Nach Analogie mit den Estern der 1.4-Dimethyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4) (Syst. No. 1353a), 1.4-Diäthyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4) (Syst. No. 1353a) usw. ist diese Verbindung vielleicht als Ester der 1.4-Dibenzyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4) aufzufassen (Redaktion dieses Handbuches).

Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in wäßr. Alkalien. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — Wird durch Kochen mit Natriumäthylatlösung oder alkoh. Ammoniak in Succinylobernsteinsäurediäthylester zurückverwandelt. Liefert bei der Einw. von Brom in CS_2 2.5-Bis-[carbäthoxy-oxy]-terephthalsäure-diäthylester (S. 557).

2. ***Cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3)*** $C_8H_8O_6 = HO_2C\cdot C(OH):C<^{CH_2}_{CH_2}>C:C(OH)\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot CO\cdot CH<^{CH_2}_{CH_2}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$ s. Syst. No. 1353a.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_6$.

1. ***3.4-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.4-Dioxy-phthalsäure, Brenzcatechin-dicarbonsäure-(3.4), Norhemipinsäure*** $C_8H_6O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. Die vom Namen „Norhemipinsäure" abgeleiteten Namen werden in diesem Handbuch nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Man erhitzt je 5 g trockner Hemipinsäure mit 25 g PCl_5 5 Stunden auf 170—175° und kocht das Produkt direkt längere Zeit mit Wasser (FREUND, HORST, *B.* **27**, 335). — Tafeln oder Säulen (aus Wasser) mit 1 H_2O (F., H.). Wird bei 170—175° trübe, klärt sich dann wieder und schmilzt bei 210—212°, dabei in das Anhydrid (Syst. No. 2553) übergehend (F., H.). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, kaum löslich in Äther, Benzol und Ligroin (F., H.). Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung tiefblau (F., H.). — $NH_4C_8H_5O_6$. Krystalle. Gibt erst zwischen 135° und 180° 1 H_2O unter Anhydridbildung ab (SALZER, *B.* **30**, 1102). — $NH_4C_8H_5O_6 + H_2O$. Nadeln. Verliert bei 105° das Krystallwasser, färbt sich gegen 200° gelb und schmilzt bei 211° (F., H.). — $(NH_4)_2C_8H_4O_6$. Säulen und Nadeln. Färbt sich von 170—180° an gelb und schmilzt bei 202° unter Zersetzung (F., H.). — $Ca(C_8H_5O_6)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in ca. 400 Tln. kalten Wassers; verhält sich beim Erhitzen dem sauren Bariumsalz (s. u.) ganz ähnlich (S.). — $CaC_8H_4O_6 + 3H_2O$. Säulen (F., H.). — $Ba(C_8H_5O_6)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; verliert bei 100—125° das Krystallwasser und bei 135—180° weitere 2 Mol.-Gew. H_2O unter Bildung eines gelben Anhydridsalzes (S.). — $BaC_8H_4O_6 + H_2O$(?). Sehr wenig löslich in Wasser (S.). — $BaC_8H_4O_6 + 2H_2O$ (F., H.).

(Formelschema: Benzolring mit CO_2H an 1, CO_2H an 2, OH an 3, OH an 4; Ringpositionen 1–6)

Funktionelle Derivate der 3.4-Dioxy-phthalsäure.

3-Oxy-4-methoxy-phthalsäure, 4-Methyläther-norhemipinsäure $C_9H_8O_6 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Entsteht bei kurzem Erwärmen von Hemipinsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure (LIECHTI, *A. Spl.* **7**, 151; BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 291; *J.* **1876**, 809; WEGSCHEIDER, *M.* **3**, 380). Entsteht auch bei der Einw. von konz. Salzsäure auf Hemipinsäure (WE., *M.* **4**, 271) oder auf Hemipinsäure-methylester-(2) im geschlossenen Rohr (WE., *M.* **3**, 373, 375). — Nadeln mit $2H_2O$. Schmilzt wasserhaltig bei 150—155° unter Zersetzung (B., WR.). Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 223—225° (WE., *M.* **3**, 378). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther (L.). Wird von ganz wenig Eisenchlorid violett, von etwas mehr Eisenchlorid tief blau gefärbt (WE., *M.* **3**, 377). — Reduziert sofort ammoniakalische Silberlösung und beim Erwärmen auch FEHLINGsche Lösung (L.). Sehr unbeständig, namentlich in Gegenwart von Basen (L.). Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Isovanillinsäure (B., WR.). Geht beim Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure über (B., WR.). — $KC_9H_7O_6 + H_2O$. Nadeln (WE., *M.* **3**, 378).

3.4-Dimethoxy-phthalsäure, Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Hemipinsäure" abgeleiteten Namen. *B.* Das Mononitril-(2) entsteht aus diazotierter 2-Amino-veratrumsäure (Syst. No. 1912) durch Einw. von Kupfercyanür; man verseift es durch Kochen mit verd. Salzsäure (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3411). Hemipinsäure bildet sich beim Schmelzen von Opiansäure (Syst. No. 1432) mit 3 Tln. Kali, neben Mekoninsäure, die beim Ansäuern der Schmelze mit Salzsäure in Mekonin (Syst. No. 2531) übergeht (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 281; *J.* **1876**, 806). Bei der Oxydation von Opiansäure mit PbO_2 und Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* **50**, 17; LIECHTI, *A. Spl.* **7**, 150). Hemipinsäure entsteht ferner bei der Oxydation von Narcein (Syst. No. 2937) mit Chromsäuregemisch (BE., WR., *Soc.* **29**, 467), von Corydalin (Syst. No. 3176) mit alkal.

(Formelschema: Benzolring mit CO_2H an 1, CO_2H an 2, $O\cdot CH_3$ an 3, $O\cdot CH_3$ an 4)

Permanganatlösung (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **67**, 18; **75**, 676), von Berberin (Syst. No. 4447) mit alkal. Permanganatlösung (SCHMIDT, *B.* **16**, 2589; SCHMIDT, SCHILBACH, *Ar.* **225**, 164, 168; PERKIN, *Soc.* **55**, 71; **57**, 1014), von Narkotin (Syst. No. 4475) mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure oder mit Braunstein und Salzsäure (Wö.), mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* **50**, 43) oder mit Salpetersäure (ANDERSON, *A.* **86**, 194). — *Darst.* Man kocht das Anhydrid des Opiansäureoxims $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO-O\\CH=N\end{matrix}$ (Syst. No. 4300) mit Kalilauge, säuert dann an und schüttelt mit Äther aus (GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 766).

Krystallisiert meist mit 2 H_2O, aber auch mit 1 H_2O (MATTHIESSEN, FOSTER, *Soc.* **21**, 361; *J.* **1867**, 520; vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 769; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 737, Fußnote 98) und $2^1/_2$ H_2O (WEGSCHEIDER, *M.* **3**, 376). Das Monohydrat krystallisiert monoklin prismatisch (v. LANG, *Soc.* **21**, 366; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 737), das Dihydrat gleichfalls monoklin prismatisch (BREZINA, *M.* **9**, 770; vgl. v. LANG, *Soc.* **21**, 366; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 738). Die in der Literatur über den Schmelzpunkt der Hemipinsäure vorliegenden, zum Teil beträchtlich voneinander abweichenden Angaben dürften sich zumeist auf Gemische von Hemipinsäure und ihrem Anhydrid beziehen (WE., *M.* **16**, 81). Die Anhydrisierung der Hemipinsäure beginnt schon vor dem Schmelzen, bei 140° ist sie schon sehr erheblich, und der zur Beobachtung kommende Schmelzpunkt ist daher von der Dauer des Vorwärmens abhängig (WE., *M.* **16**, 81). Bei rascher Erwärmung wurde Schmelzung beobachtet zwischen 175° und 179° (WE., *M.* **16**, 82), bei 177—178° (PERKIN, *Soc.* **55**, 73, 85), 177° (korr.) (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3411), 180° (GRÜNE, *B.* **19**, 2303), 180—181° (LIEBERMANN, *B.* **19**, 2279), 181—182° (korr.) (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 282), bei langsamem Erhitzen (und daher beträchtlicher Anhydrisierung) bei 159—160° (PERKIN, *Soc.* **55**, 85; vgl. WE., *M.* **16**, 82), 160—161° (SCHMIDT, SCHILBACH, *Ar.* **225**, 168; GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 767; WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 82), 165° (PSCH., SU.). Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch leichter als Opiansäure (BLYTH, *A.* **50**, 43); löslich in Alkohol (BLYTH). 1000 g Äther lösen 6,9 g (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3727); leicht löslich in Amylalkohol und Eisessig; 1 Tl. löst sich in 2000 Tln. siedendem Benzol (WE., *M.* **16**, 84). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1024,6 Cal. (LEROY, *C. r.* **130**, 510). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,1\times10^{-3}$ (KIRPAL, *M.* **18**, 462). Wird in $1^0/_0$iger wäßr. Lösung durch $FeCl_3$ orangegelb gefällt; Silbernitrat erzeugt erst in größerer Menge einen krystallinischen Niederschlag (Go., *M.* **9**, 770). Hemipinsäure gibt mit Bleizuckerlösung einen gelatinösen Niederschlag, der sich im Überschusse sofort zugesetzten Fällungsmittels auflöst und beim Kochen als schweres Pulver wieder ausfällt (WE., *M.* **3**, 363; Go., *M.* **9**, 771). — Hemipinsäure liefert bei 1-stdg. Erhitzen auf ca. 180° das Anhydrid $C_{10}H_8O_5$ (Syst. No. 2553) (BE., WR., *Soc.* **29**, 173, 282; *J.* **1876**, 807). Gibt bei gelinder Nitrierung 6-Nitro-hemipinsäure und 6-Nitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure (WE., v. RUŠNOV, *M.* **29**, 546; WE., KLEMENC, *M.* **31**, 740), bei energischer Nitrierung 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure und eine Dinitrodimethoxybenzoesäure unbekannter Konstitution (WE., KL.). Erhitzt man getrocknete Hemipinsäure mit ca. 4 Mol.-Gew. PCl_5 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 140° und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, so erhält man Hemipinsäureanhydrid (FREUND, HORST, *B.* **27**, 333; vgl. PRINZ, *J. pr.* [2] **24**, 370); durch 3-stdg. Erhitzen auf 150° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht 4-Methyläther-norhemipinsäure (FR., Ho.). Erhitzt man Hemipinsäure mit 5 Mol.-Gew. PCl_5 im Druckrohr 5 Stdn. auf 170—175°, so liefert die Zersetzung mit Wasser das Anhydrid der 3.4-Bis-chlormethyläther-norhemipinsäure $(ClCH_2\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2553), das durch Kochen mit Wasser in Salzsäure, Formaldehyd und Norhemipinsäure zerfällt; bei einem Versuche wurde statt dieses Anhydrids das Anhydrid der 4 (?)-Chlormethyläther-norhemipinsäure $(ClCH_2\cdot O)(HO)C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2553) erhalten (FR., Ho.). Hemipinsäure zerfällt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure (unter Zusatz von etwas rotem Phosphor) zunächst in CH_3Cl resp. CH_3I und 4-Methyläther-norhemipinsäure und hierauf in Isovanillinsäure (S. 393), Protocatechusäure und CO_2 (BE., WR., *Soc.* **29**, 291, 302). Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 170° entstehen Isovanillinsäure und Protocatechusäure, aber keine 4-Methyläther-norhemipinsäure (WE., *M.* **4**, 270). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erhält man 1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon (Rufiopin, Bd. VIII, S. 549) (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* **162**, 327). Beim Erhitzen von Hemipinsäure mit Kali auf 235—240° wird Protocatechusäure gebildet (BE., WR., *Soc.* **29**, 286; *J.* **1876**, 808). Beim Erhitzen mit Natronkalk bildet sich Brenzcatechindimethyläther (BE., WR., *Soc.* **29**, 283; *J.* **1876**, 807). — Das Monokaliumsalz der Hemipinsäure, mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° erhitzt, liefert Dimethylester, 1-Methylester und 2-Methylester (WE., *M.* **16**, 91). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid in der Kälte den Dimethylester, neben wenig 2-Methylester (CAHN-SPEYER, *M.* **28**, 817). Beim Erhitzen von getrockneter Hemipinsäure mit Methylalkohol im Druckrohr auf 100° bildet sich der 2-Methylester (WE., *M.* **18**, 652). Beim Erwärmen von Hemipinsäure mit Methylalkohol in Gegenwart

von wenig Schwefelsäure entsteht der 1-Methylester (WE., *M.* **18**. 641). Bei kurzer Einw. eines Gemisches gleicher Volumen Methylalkohol und Schwefelsäure auf Hemipinsäure in gelinder Wärme auf dem Wasserbade entsteht Hemipinsäureanhydrid (Syst. No. 2553), bei längerer Einw. tritt fast völlige Veresterung zum Dimethylester ein (WE., *M.* **18**, 647, 649). Leitet man in die methylalkoholische Lösung von Hemipinsäure 10 Minuten lang in der Wärme Chlorwasserstoff, so entsteht der 1-Methylester. neben wenig Dimethylester (WE., *M.* **16**, 87). Die Veresterung der Hemipinsäure mit Diazomethan in Äther liefert viel Dimethylester, neben wenig 2-Methylester (WE., GEHRINGER. *M.* **29**, 529). Durch Erhitzen von Hemipinsäure mit p-Kresol und konz. Schwefelsäure auf 115° erhält man 4-Oxy-5.6- oder 7.8-dimethoxy-1-methyl-anthrachinon (Bd. VIII. S. 520) (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *A.* **240**, 303); Erhitzen von Hemipinsäure mit Hydrochinon und konz. Schwefelsäure auf 130° liefert 5.8-Dioxy-1.2-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII. S. 550) (LIE., WENSE, *A.* **240**, 299). Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid: SIMONIS, ARAND. *B.* **42**, 3727.

$NH_4C_{10}H_9O_6 + H_2O$. *B.* Bei längerem Kochen des Anhydrids des Opiansäureoxims (Syst. No. 4300) mit Wasser (LIE., *B.* **19**. 2924). Nadeln. Wandelt sich durch längeres Trocknen bei 105—110° in Hemipinsäureimid (Syst. No. 3241) um. — $KC_{10}H_9O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; reagiert sauer (ANDERSON, *A.* **86**, 194). — $Ag_2C_{10}H_8O_6$. Weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag (AN.).

Hemipinsäure-methylester-(1), Hemipin-1-methylestersäure (β-Hemipinmethylestersäure, h-Hemipinmethylestersäure; zur Bezeichnung β bezw. b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge aus Hemipinsäureanhydrid und Natriummethylat bei Gegenwart von Methylalkohol oder Benzol, neben dem 2-Methylester (WEGSCHEIDER, *M.* **18**, 420, 431). Aus 5 g Hemipinsäure in 50 ccm Methylalkohol durch 10 Minuten langes Einleiten von Chlorwasserstoff unter Erwärmen, neben wenig Dimethylester (WE., *M.* **16**. 87; vgl. *M.* **3**, 365). Bei $^3/_4$-stdg. Kochen von 5 g bei 100° getrockneter Hemipinsäure mit 25 ccm Methylalkohol und 1,75 ccm konz. Schwefelsäure (WE., *M.* **18**, 641). Aus dem Monokaliumsalz der Hemipinsäure mit Methyljodid und Methylalkohol bei 100°, neben 2-Methylester und Dimethylester (WE., *M.* **16**, 191). — *Darst.* Aus Hemipinsäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff: WE., KLEMENC, *M.* **31**, 716. — Platten (aus Benzol), Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (v. LANG, *M.* **16**, 102). F: 137—138° (WE., *M.* **3**, 365). 1 Tl. löst sich bei 23° in 155 Tln. Wasser (WE., *M.* **16**, 102). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther (WE., *M.* **3**, 365). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,3 \times 10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 269). Die wäßr. Lösung gibt mit sehr verd. Eisenchloridlösung keine Färbung (WE., *M.* **16**. 102). — Liefert bei der trocknen Destillation Hemipinsäureanhydrid (WE., *M.* **3**, 371). Beim Erhitzen des Silbersalzes im Vakuum auf 230° entstehen Veratrumsäuremethylester und Hemipinsäureanhydrid (WE., *M.* **16**, 103). Hemipinsäure-methylester-(1) gibt bei gelinder Nitrierung 6-Nitro-hemipinsäure-methylester-(1) (WE., v. RUŠNOV, *M.* **29**, 553), bei energischer Nitrierung 2.6-Dinitro-veratrumsäure-methylester (WE., KL., *M.* **31**, 716). Liefert mit Hydrazinhydrat in der Kälte lediglich das Hydrazinsalz des 1-Methylesters, in der Hitze entsteht Hemipinsäuredihydrazid (WE., v. RU., *M.* **24**, 376, 384). Bei der Einw. von Thionylchlorid auf Hemipinsäure-methylester-(1) entstehen Hemipinsäureanhydrid und — durch sekundäre Wirkung von spurenweise anwesendem Wasser auf das als primäres Reaktionsprodukt anzunehmende Gemisch von Säurechloriden — ein Gemisch der beiden Hemipinsäuremonomethylester; läßt man zu dem Produkt der Einw. von Thionylchlorid auf Hemipinsäure-methylester-(1) unter Kühlung 21,7%iges wäßr. Ammoniak tropfen, so erhält man Hemipinsäure-methylester-(1) und Hemipinsäure-methylester-(2); läßt man das Produkt der Einw. von Thionylchlorid auf Hemipinsäure-methylester-(1) in sehr konz. wäßr. Ammoniak unter Kühlung mit Kältemischung tropfen, so resultieren Hemipinsäureimid, Hemipinsäure, Hemipinsäure-methylester-(2) und eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_5N_2$(?) (s. u.) (WE., v. RU., *M.* **24**, 385).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_5N_2$ (?). *B.* Durch Eintragen des Produktes der Einw. von Thionylchlorid auf Hemipinsäure-methylester-(1) unter starker Kühlung in 46,6%iges wäßr. Ammoniak, neben anderen Produkten (WEGSCHEIDER, v. RUŠNOV, *M.* **24**, 388). — Krystalle (aus Alkohol), die bei 203—205° unter Zersetzung schmelzen, darauf zu Nadeln erstarren und bei 221—223° von neuem schmelzen. — Die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit Wasser Hemipinsäureimid.

Hemipinsäure-methylester-(2), Hemipin-2-methylestersäure (α-Hemipinmethylestersäure, a-Hemipinmethylestersäure; zur Bezeichnung α bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Hemipinsäureanhydrid mit 20 Tln. Methylalkohol (WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 86). Aus Hemipinsäureanhydrid und Natriummethylat bei Gegenwart von Methylalkohol oder

Benzol, neben wenig 1-Methylester (WE., *M.* **18**, 420, 431). Bei 4-stdg. Erhitzen von Hemipinsäure mit entwässertem Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (WE., *M.* **18**, 652). Aus dem Monokaliumsalz der Hemipinsäure mit CH_3I und Methylalkohol bei 100°, neben Hemipinsäure-methylester-(1) und Dimethylester (WE., *M.* **16**, 91). Aus dem Silbersalz der Hemipinsäure und CH_3I, neben viel Hemipinsäuredimethylester (CAHN-SPEYER, *M.* **28**, 817). In geringerer Menge aus Hemipinsäure mit Diazomethan in Äther, neben viel Hemipinsäuredimethylester (WE., GEHRINGER, *M.* **29**, 529). Aus Hemipinsäure-methylester-(1) durch Einw. von Thionylchlorid und Einw. von Feuchtigkeit auf das Reaktionsprodukt (WE., v. RUŠNOV, *M.* **24**, 385). Beim Verseifen des Hemipinsäuredimethylesters durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung oder durch Kochen der methylalkoholischen Lösung mit 1 Mol.-Gew. Kalilauge (WE., *M.* **16**, 92). Bei der Oxydation von Opiansäuremethylester (Syst. No. 1432) mit $KMnO_4$ (WE., *M.* **3**, 359). — *Darst.* Eine heiße Lösung von 5 g Opiansäuremethylester in 10 ccm Methylalkohol wird in 100 ccm heißes Wasser gegossen und dann rasch mit der siedenden Lösung von 3 g $KMnO_4$ in 250 ccm Wasser versetzt; man engt die filtrierte Lösung ein, wodurch Opiansäureester ausfällt, filtriert und säuert das Filtrat zur Fällung des Hemipinsäure-methylesters-(2) an. Durch Ausäthern gewinnt man den Rest des Esters (WE., *M.* **16**, 85).

Hemipinsäure-methylester-(2) existiert in zwei physikalisch isomeren Formen, einer labilen und einer stabilen Form. Die labile Form krystallisiert aus Wasser (WE., *M.* **3**, 363) oder verd. Methylalkohol (WE., *M.* **16**, 94) in Nadeln mit 1 H_2O. Verwittert im Exsiccator; wird bei 100° wasserfrei (WE., *M.* **3**, 363). Sie schmilzt krystallwasserhaltig bei 96—98°, krystallwasserfrei bei 121—122° (WE., *M.* **3**, 362). Krystallisiert triklin pinakoidal (GROSCH, *M.* **18**, 595; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 739). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Essigester, Benzol, sehr schwer in CS_2, fast unlöslich in siedendem Petroläther (WE., *M.* **3**, 362). 1 Tl. des Monohydrats löst sich bei 20,5° in 457 Tln. und bei Siedehitze in etwa 50 Tln. Wasser (WE., *M.* **16**, 95). — Die stabile Form, die durch Umkrystallisieren der labilen Form aus Äther oder durch Verreiben letzterer mit Spuren der stabilen Form entsteht (WE., *M.* **18**, 589, 591), krystallisiert aus Äther mit 1 H_2O; wird im Vakuumexsiccator wasserfrei; schmilzt wasserhaltig größtenteils bei 98—102°, vollständig erst bei 115°, schmilzt wasserfrei bei 138° (WE., *M.* **18**, 590). Krystallisiert triklin pinakoidal (GROSCH, *M.* **18**, 595; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 738). Geht durch Umkrystallisieren aus Wasser in die labile Form über (WE., *M.* **18**. 593).

Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,6 \times 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 269). Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer (WE., *M.* **3**, 362) und gibt mit Eisenchlorid eine Gelbfärbung und milchige Trübung; diese Lösung zeigt im auffallenden Lichte grüne Fluorescenz (WE., *M.* **16**, 93). — Hemipinsäure-methylester-(2) zerfällt beim Erhitzen auf 200—220° unter Bildung von Hemipinsäureanhydrid (WE., *M.* **3**, 368; vgl. *M.* **16**, 94). Das Silbersalz zerfällt beim Erhitzen auf 200° in Hemipinsäureanhydrid und Veratrumsäureester (WE., *M.* **16**, 97). Der 2-Methylester gibt mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 90—100° 6-Nitro-hemipinsäure-methylester-(2) (WE., v. RUŠNOV, *M.* **29**, 554; vgl. WE., MÜLLER, *M.* **33** [1912], 900); mit rauchender Salpetersäure (D: 1,53) ohne Lösungsmittel bei 30—50° erhält man unter CO_2-Abspaltung 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure-methylester (S. 377) (WE., STRAUCH, *M.* **29**, 561; WE., KLEMENC, *M.* **31**, 711). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100—130° in CH_3Cl, CO_2, Hemipinsäure, 4-Methyläther-norhemipinsäure, Isovanillinsäure und Protocatechusäure (WE., *M.* **3**, 373). Liefert beim Destillieren mit Kalk Veratrumsäuremethylester, 4-Methyläther-norhemipinsäure und Isovanillinsäure neben anderen Produkten (WE., *M.* **3**, 372). Hydrazinhydrat wirkt auf den 2-Methylester bei gewöhnlicher Temperatur nur unter Salzbildung ein; bei Siedehitze entsteht Hemipinsäuredihydrazid (WE., v. RU., *M.* **24**, 378).

$NaC_{11}H_{11}O_6$ (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol) (WE., *M.* **3**, 364). — $AgC_{11}H_{11}O_6$. Krystallinische Krusten (WE., *M.* **16**, 95).

Hemipinsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man leitet 4 Stdn. Chlorwasserstoff in die siedende Lösung von 3 g Hemipinsäure in 50 ccm Methylalkohol, läßt über Nacht stehen und dampft dann ein; als Nebenprodukte werden wenig 1- und 2-Methylester erhalten (WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 88, 90). Bei 10-stdg. Erhitzen des Monokaliumsalzes der Hemipinsäure mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100°, neben 1- und 2-Methylester (WE., *M.* **16**, 91). — *Darst.* 4,68 g getrocknete Hemipinsäure werden in das frisch bereitete Gemisch von 25 ccm Methylalkohol und 25 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen; man erhitzt $^1/_2$ Stde. im Wasserbade, läßt $^5/_4$ Stdn. stehen und gießt dann in Wasser; durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Kalilauge entfernt man etwas 1- und 2-Methylester (WE., *M.* **18**, 647). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). Monoklin prismatisch (KÖCHLIN, *M.* **16**, 90; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 741). F: 61—62°; $Kp_{16,5}$: 207° (WE., *M.* **16**, 91). — Gibt bei kurzer Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,5) 6-Nitro-hemipinsäure-dimethylester, bei längerer Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure neben dem Mononitroester 5.6-Dinitro-hemipinsäure-dimethylester (WE., KLEMENC, *M.* **31**, 724). Bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Lösung in Methylalkohol

entsteht der 2-Methylester, ebenso beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Kali und Methylalkohol (WE., *M.* **16**, 92).

Hemipinsäure-äthylester-(1), Hemipin-1-äthylestersäure (*β*-Hemipinäthylestersäure, b-Hemipinäthylestersäure; zur Bezeichnung *β* bezw. b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei $1^1/_4$-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 5 g Hemipinsäure in 50 ccm absol. Alkohol, neben wenig Diäthylester (WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 112). — Krystalle (aus Äther). Triklin pinakoidal (HEBERDEY, *M.* **16**, 115; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 740). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 147,5—149° (WE., *M.* **16**, 115). Löslich in weniger als 540 Tln. kalten Wassers und in weniger als 40 Tln. heißen Wassers (W., *M.* **16**, 114, 128). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,01\times 10^{-3}$ (MEYERHOFFER, *M.* **16**, 126). — Wäßr. oder alkoh. Ammoniak wirkt bei gewöhnlicher Temp. nur in sehr geringem Grade verseifend ein; bei höherer Temp. wird nicht Hemipinamidsäure, sondern Hemipinsäureimid in geringer Menge gebildet (WE., *M.* **23**, 381).

Hemipinsäure-äthylester-(2), Hemipin-2-äthylestersäure (*α*-Hemipinäthylestersäure, a-Hemipinäthylestersäure; zur Bezeichnung *α* bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hemipinsäureanhydrid und absol. Alkohol bei mehrstündigem Kochen (WE., *M.* **11**, 539; **16**, 105, 131; vgl. *M.* **3**, 369). Aus dem Monokaliumsalz der Hemipinsäure, Äthyljodid und Alkohol bei längerem Kochen (WE., *M.* **16**, 116, 131). Aus Hemipinsäurediäthylester durch partielle Verseifung (WE., *M.* **16**, 105, 132). Man gießt eine Lösung von 5 g Opiansäureäthylester in 15 ccm Methylalkohol in 1 l ca. 85° warmes Wasser und oxydiert mit einer heißen Lösung von 5 g Permanganat in 100 ccm Wasser (WE., *M.* **16**, 105). — Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O; Krystalle (aus Alkohol durch Wasser) mit 1 oder $1^1/_2$ H_2O; krystallisiert aus Äther wasserfrei oder mit 1 H_2O, aus Benzol ohne Solvens; die wasserhaltige Verbindung wird im Vakuumexsiccator allmählich wasserfrei (WE., *M.* **16**, 106ff.). Die wasserfreie Verbindung krystallisiert in 2 verschiedenen Formen, beide sind monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **3**, 369; HEBERDEY, *M.* **16**, 107; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 739, 740). Das Monohydrat schmilzt bei 139—143°, die wasserfreie Verbindung, rasch erhitzt, bei 144,5—145° (WE., *M.* **16**, 107, 109). Anzeichen für die Existenz einer niedriger schmelzenden labilen Form des Hemipinsäure-äthylesters-(2): WE., *M.* **16**, 108. Hemipinsäure-äthylester-(2) ist löslich in mehr als 700 Tln. kalten Wassers und in 40—60 Tln. heißen Wassers (WE., *M.* **16**, 110, 128). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,48\times 10^{-4}$ (MEYERHOFFER, *M.* **16**, 126).

Hemipinsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben viel 1-Äthylester beim $1^1/_4$-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von Hemipinsäure in Alkohol (WEGSCHEIDER, *M.* **11**, 539; **16**, 112). — *Darst.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5I (LANDAU, *B.* **31**, 2090). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). Triklin pinakoidal (KÖCHLIN, *M.* **11**, 540; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 742). F: 72°; siedet unzersetzt oberhalb 300°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (W., *M.* **11**, 539). — Liefert bei der Verseifung den 2-Äthylester (W., *M.* **16**. 105). Gibt bei der Einw. von Natrium und Essigsäureäthylester die Natriumverbindung des 4.5-Dimethoxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylesters $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}CNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1456) (LANDAU, *B.* **31**, 2091).

Hemipinsäure-propylester-(1), Hemipin-1-propylestersäure (*β*-Hemipinpropylestersäure, b-Hemipinpropylestersäure; zur Bezeichnung *β* bezw. b vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{13}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von Hemipinsäure in siedendem Propylalkohol, neben wenig Dipropylester und 2-Propylester (WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 120, 132). — Existiert in zwei Formen (W., *M.* **16**, 121). Säulen (aus Äther) vom Schmelzpunkt 111,5—112,5° (W.). Triklin pinakoidal (HEBERDEY, *M.* **16**, 122; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 741). Nadeln (aus heißem Wasser) vom Schmelzpunkt 125—125,5°; die niedrigschmelzende Form wird durch Zerreiben mit geringen Mengen der höherschmelzenden vollständig in diese umgewandelt (W., *M.* **16**, 121, 123). Die höherschmelzende Form löst sich bei Zimmertemperatur in weniger als 618 Tln. Wasser, bei 100° in weniger als 556 Tln. Wasser (W., *M.* **16**, 123, 128). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9,3\times 10^{-4}$ (W., *M.* **23**, 329).

Hemipinsäure-propylester-(2), Hemipin-2-propylestersäure (*α*-Hemipinpropylestersäure, a-Hemipinpropylestersäure; zur Bezeichnung *α* bezw. a vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 141; *B.* **35**, 4330) $C_{13}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Kochen von Hemipinsäureanhydrid mit Propylalkohol, neben wenig 1-Propylester (?) (WEGSCHEIDER, *M.* **16**, 117, 131). — Blättchen (aus Äther) vom Schmelzpunkt 119—120°; die Krystalle vom Schmelzpunkt 119—120° gehen

beim Erhitzen auf 100° (sowohl trocken als unter Wasser) in eine bei 131—132° schmelzende Form über (W., *M.* **16**, 118). 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in etwas mehr als 1320 Tln. Wassers, bei 100° in mehr als 470 Tln. (W., *M.* **16**, 119, 128). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,44 \times 10^{-4}$ (W., *M.*, **23**, 329).

Hemipinsäure-dipropylester $C_{16}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. bei dem 1-Propylester. — Wird durch Wasser aus Alkohol ölig gefällt und erstarrt dann zu Krystallen; F: 43—45° (W., *M.* **16**, 121).

Hemipinsäure-amid-(1) (*β*-Hemipinamidsäure) $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 16-stdg. Kochen von 4 g Hemipinimid (Syst. No. 3241) mit 16 ccm 10%iger Natronlauge (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 273). — Täfelchen mit 1 H_2O. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 142°. — Wird schon durch heißes Wasser in Hemipinimid umgewandelt. — $AgC_{10}H_{10}O_5N$. Nadeln. Schwer löslich.

Hemipinsäure-amid-(2) (*α*-Hemipinamidsäure) $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben wenig 1-Amid beim gelinden Erwärmen von 15 g Hemipinsäureanhydrid (Syst. No. 2553) mit 60 ccm 6%igem Ammoniak (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 271). — Nadeln mit 2 H_2O. Wird bei 80° wasserfrei. Schmilzt bei 160—162° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Äther und Benzol. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht das — nicht näher untersuchte — salzsaure Hemipinsäure-isoimid-(2) $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{\overset{CO}{\underset{C(:NH)}{}}}{>}O$, das durch Lösen in NH_3 und Fällen mit Salzsäure in das Hemipinsäure-nitril-(2) übergeht. — $AgC_{10}H_{10}O_5N$. Krystalle.

Hemipinsäure-methylester-(2)-amid-(1) (*β*-Hemipinamidsäure-methylester) $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Hemipinsäure-amid-(1) (s. o.) mit Acetylchlorid und löst das so entstandene — nicht näher untersuchte — salzsaure Hemipinsäure-isoimid-(1) $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{\overset{C(:NH)}{\underset{CO}{}}}{>}O$ unter Kühlung in absol. Methylalkohol (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 338). Man sättigt die Lösung von 2 g Hemipinsäure-nitril-(1) (s. u.) in 15 g Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, filtriert und versetzt das Filtrat unter Kühlung mit Wasser (v. D. M.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 173—174° unter Bildung von Hemipinsäureimid. Fast unlöslich in trocknem Äther, sehr wenig löslich in Chloroform. — Geht in kochendem Wasser in Hemipinsäureimid über.

Hemipinsäure-äthylester-(2)-amid-(1) (*β*-Hemipinamidsäure-äthylester) $C_{12}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt Hemipinsäure-amid-(1) mit Acetylchlorid und löst das so entstandene — nicht näher untersuchte — salzsaure Hemipinsäure-isoimid-(1) in absol. Alkohol (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 339). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 180—181° unter Bildung von Hemipinsäureimid. Sehr wenig löslich in absol. Äther und Chloroform.

Hemipinsäure-iminomethyläther-(2) bezw. **3.4.5-Trimethoxy-3-amino-phthalid** $C_{11}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen des nicht näher untersuchten salzsauren

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$ bezw. Ring mit CO–O, $C(NH_2) \cdot O \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$]

Hemipinsäure-isoimids-(2) $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{\overset{CO}{\underset{C(:NH)}{}}}{>}O$ (erhalten aus Hemipinsäure-amid-(2) + Acetylchlorid) mit absol. Methylalkohol unter Kühlen (VAN DER MEULEN, *R.* **15**, 336). Entsteht ferner beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von Hemipinsäure-nitril-(2) in 10 Tln. Methylalkohol (v. D. M.). — $C_{11}H_{13}O_5N + HCl$. Nadeln. F: ca. 141° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Alkoholisches Ammoniak spaltet kein NH_4Cl ab. KNO_2 erzeugt Hemipinsäure-methylester-(2). — $C_{11}H_{13}O_5N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Hemipinsäure-nitril-(1), 5.6-Dimethoxy-2-cyan-benzoesäure $C_{10}H_9O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem 1-Amid analog dem 2-Nitril (s. u.) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 274). — Nadeln mit 2 Mol. H_2O. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 82°, dabei in Hemipinsäureimid übergehend.

Hemipinsäure-nitril-(2), 3.4-Dimethoxy-2-cyan-benzoesäure, 2-Cyan-veratrumsäure [1]) $C_{10}H_9O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot CN$. *B.* Bei 5 Minuten langem Erwärmen von 1 Tl. des 2-Amids mit 5 Tln. Acetylchlorid auf 55° entsteht das — nicht näher untersuchte

[1]) Bezifferung der Veratrumsäure in diesem Handbuch s. S. 393.

— salzsaure Hemipinsäure-isoimid-(2) $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<\substack{CO \\ C(:NH)}>O$; dieses löst man in Ammoniak und fällt dann mit Salzsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **14**, 272). Eine weitere Bildung s. im Artikel Hemipinsäure S. 543. — Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°.

Hemipinsäure-dihydrazid $C_{10}H_{14}O_4N_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus beiden Hemipinsäure-monomethylestern durch Kochen mit Hydrazinhydrat (WEGSCHEIDER, v. RUŠNOV, *M.* **24**, 378). — Sehr zersetzliche Krystalle. F: 215°. Schwer löslich in Wasser. — Wird durch Kochen mit Alkohol in Hemipinhydrazid (s. u.) verwandelt.

Hemipinhydrazid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<\substack{CO \cdot NH \\ CO \cdot NH}$ oder $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<\substack{C{=}N \cdot NH_2 \\ CO}>O$ oder $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<\substack{CO \\ CO}>N \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von Hemipinsäuredihydrazid mit Alkohol (W., v. R., *M.* **24**, 381). — Nadeln (aus Alkohol). F: 227—229°.

Substitutionsprodukte der 3.4-Dioxy-phthalsäure.

6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure, 4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure $C_9H_7O_8N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Methyläther-norhemipinsäure mit verd. Salpetersäure (ELBEL, *B.* **19**, 2312). Beim Kochen von Methyläther-nitronoropiansäure-oxim (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1432) mit Kalilauge (E.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $KC_9H_6O_8N$. Hellgelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_9H_5O_8N$. Gelber Niederschlag.

[Formel: CO_2H; $HO \cdot$; $\cdot CH:N \cdot OH$; $CH_3 \cdot O \cdot$; $\cdot NO_2$]

6-Nitro-3.4-dimethoxy-phthalsäure, 6-Nitro-hemipinsäure $C_{10}H_9O_8N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Man versetzt 50 g Opiansäure mit dem gleichen Gewicht höchst konz. Salpetersäure und erwärmt, solange noch rote Dämpfe entweichen; gleichzeitig entsteht in größerer Menge die 3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure (Nitroopiansäure, Syst. No. 1432) (PRINZ, *J. pr.* [2] **24**, 359). Aus Nitroopiansäure mit $KMnO_4$ in heißer sodaalkalischer Lösung (WEGSCHEIDER, v. RUŠNOV, *M.* **29**, 547). Bei 1-stdg. Kochen von 1 Tl. Nitroopiansäure mit 4 Tln. abgeblasener rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* **19**, 2285). Aus Hemipinsäure durch Eintragen in ein Gemisch von farbloser Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei —3° (WE., KLEMENC, *M.* **31**, 740). Aus Hemipinsäure in Eisessig durch tropfenweise Zugabe von rauchender Salpetersäure bei 90—100° (WE., RUŠNOV, *M.* **29**, 546). Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 g Mekonin (Syst. No. 2531) oder Pseudomekonin (Syst. No. 2531) mit 10 ccm Salpetersäure (D: 1,14) auf 150—165°, neben Nitromekonin bezw. Nitropseudomekonin (SALOMON, *B.* **20**, 888). — Gelbe Prismen (aus Wasser) mit 1 H_2O (PRINZ). Verliert bei 105° nur $^1/_2$ H_2O (PRINZ), bei 120° den Rest des Wassers (LIE.). F: 155° (Zers.) (PRINZ; WE., v. RU.), 166° (LIE.). Starke Säure (PRINZ). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}99 \times 10^{-2}$ (WE., MÜLLER, *M.* **33** [1912], 907), bei 99°: $2{,}1 \times 10^{-2}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1333). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Anhydrid über (LIE.). Wird von Ferrosulfat und Natronlauge zu 6-Amino-hemipinsäure reduziert (GRÜNE, *B.* **19**, 2304). Wird von Zinn und Salzsäure in CO_2 und eine Säure $(CH_3O)_2C_6H_2(NH_2) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1912) gespalten (GR.). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 60° 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure (WE., KL., *M.* **31**, 743). Zur Methylierung vgl. WE., v. RU., *M.* **29**, 547; WE., MÜLLER, *M.* **33** [1912], 902. — Die Salze sind meist leicht löslich (PRINZ). — $K_2C_{10}H_7O_8N$ (bei 110°). Tiefgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GR.). — $Ag_2C_{10}H_7O_8N$. Gelber Niederschlag (GR.). — $BaC_{10}H_7O_8N$ + aq. Feine gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser (PRINZ).

1-Methylester (6-Nitro-hemipin-a-methylestersäure; zur Bezeichnung a vgl. WEGSCHEIDER, *B.* **35**, 4330) $C_{11}H_{11}O_8N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [6-Nitro-hemipinsäure]-anhydrid und siedendem Methylalkohol, neben weniger 2-Methylester (WEGSCHEIDER, v. RUŠNOV, *M.* **29**, 550; vgl. WE., MÜLLER, *M.* **33** [1912], 902). Aus 6-Nitrohemipinsäure durch Kochen mit Methylalkohol, neben dem 2-Methylester (WE., v. RU.). Aus 6-Nitro-hemipinsäure durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure, neben dem 2-Methylester und dem Dimethylester (WE., v. RU.; vgl. WE., MÜ.). Aus dem rohen Monokaliumsalz der 6-Nitro-hemipinsäure mit CH_3I in siedendem Alkohol (WE., v. RU.). Aus dem 6-Nitro-hemipinsäure-dimethylester durch partielle Verseifung mit methylalkoholischem Kali, neben dem 2-Methylester (WE., v. RU.). Durch Nitrierung des Hemipinsäure-methylesters-(1) in Eisessig mit rauchender Salpetersäure bei 90—100° (WE., v. RU.). — Krystalle (aus Benzol oder aus Wasser). F: 147—149°; schwer

löslich in Benzol (WE., v. RU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,28 \times 10^{-2}$ (WE., MÜ., *M.* **33** [1912], 907).

2-Methylester (6-Nitro-hemipin-b-methylestersäure; zur Bezeichnung b vgl. WEGSCHEIDER, *B.* **35**, 4330) $C_{11}H_{11}O_8N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. WE., MÜLLER, *M.* **33** [1912], 900. — *B.* Aus dem Anhydrid der 6-Nitro-hemipinsäure beim Kochen mit Methylalkohol, neben mehr 1-Methylester (S. 549) (WE., v. RUŠNOV, *M.* **29**, 550). Beim Kochen von 6-Nitro-hemipinsäure mit Methylalkohol, neben dem 1-Methylester (WE., v. RU.). Aus 6-Nitro-hemipinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure, neben dem 1-Methylester und dem Dimethylester (WE., v. RU.; vgl. WE., MÜ.). Aus 6-Nitro-hemipinsäure-dimethylester durch partielle Verseifung mit methylalkoholischem Kali, neben dem 1-Methylester (WE., v. RU.). Aus Hemipinsäure-methylester-(2) in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei 90—100° (WE., v. RU.; WE., STRAUCH, *M.* **29**, 566). Aus Hemipinsäure-methylester-(2) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,47) unter Kühlung, neben anderen Produkten (WE., ST.). — Nadeln (aus Benzol). F: 142—144° (WE., v. RU.), 140—142° (WE., ST.). Sehr wenig löslich in Benzol, leicht in Kalilauge (WE., v. RU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,47 \times 10^{-2}$ (WE., MÜ.). — Gibt bei Verseifung mit Kalilauge 6-Nitro-hemipinsäure (WE., v. RU.; WE., ST.).

Dimethylester $C_{12}H_{13}O_8N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung der 6-Nitro-hemipinsäure, neben dem 1-Methylester und 2-Methylester (WEGSCHEIDER, v. RUŠNOV, *M.* **29**, 547; vgl. WE., MÜLLER, *M.* **33** [1912], 902). Aus der 6-Nitro-hemipinsäure mit gleichen Teilen Methylalkohol und konz. Schwefelsäure, neben wenig 1-Methylester und 2-Methylester (WE., v. RU.; vgl. WE., MÜ.). Aus Hemipinsäuredimethylester mit rauchender Salpetersäure (D: 1,50) bei 50—60° (WE., KLEMENC, *M.* **31**, 725). — Blättchen (aus Alkohol-Wasser), Krystalle (aus Methylalkohol). Triklin pinakoidal (v. LANG, *M.* **31**, 726; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 742). F: 83—84° (WE., K.). — Gibt bei Halbverseifung mit methylalkoholischem Kali 1 und 2-Methylester (W., v. RU.; vgl. WE., MÜ.).

5.6-Dinitro-3.4-dimethoxy-phthalsäure, Dinitrohemipinsäure $C_{10}H_8O_{10}N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester (s. u.) mit heißer verd. Kalilauge (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 728). — Krystallpulver (aus Äther-Benzol). Schmilzt bei 163° unter Bildung des Anhydrids. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, ziemlich leicht in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Petroläther.

Dimethylester $C_{12}H_{12}O_{10}N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6(NO_2)_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Hemipinsäure-dimethylester mit Salpetersäure (D: 1,52) und einigen Tropfen Schwefelsäure bei 65° (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31**, 727). Aus 6-Nitro-hemipinsäure-dimethylester mit Salpetersäure (D: 1,51) bei 60° (W., K.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 120—121°.

2. ***3.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.5-Dioxy-phthalsäure, Resorcin-dicarbonsäure-(4.5), β-Resodicarbonsäure*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3.5-Dioxy-benzoesäure mit 4 Tln. Ammoniumcarbonat und 5 Tln. Wasser auf 135° (SENHOFER, BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II [1879], 519). — Vierseitige Prismen (aus Wasser) mit 1 H_2O. Wird von 100° an wasserfrei und schmilzt dann bei 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Reduziert nicht alkal. Kupfer- oder Silberlösungen. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Anthrachryson (Bd. VIII, S. 551). — $K_2C_8H_4O_6$. Wird aus der konz. wäßr. Lösung durch absol. Alkohol gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CuC_8H_4O_6 + 3^1/_2 H_2O$. Krystalle. Verliert bei 100° $1^1/_2 H_2O$. — $Ba(C_8H_5O_6)_2 + 7 H_2O$. Krystalle. — $BaC_8H_4O_6 + 4 H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° $1^1/_2 H_2O$. — $Ba_2C_8H_2O_6 + 2 H_2O$ (bei 160°). Krystalle. — $PbC_8H_4O_6 + 1^1/_2 H_2O$. Niederschlag.

CO₂H / CO₂H / HO / OH

3.5-Dimethoxy-phthalsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Man erhitzt 4.6-Dimethoxy-phthalid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2531) mit alkoh. Alkalilauge, verjagt den Alkohol und oxydiert bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganatlösung (FRITSCH, *A.* **296**, 357). — Krystallisiert aus Wasser oder verd. Alkohol mit 1 Mol. Wasser. F: 158°.

$CH_3 \cdot O$ / CO / O / CH_2 / $O \cdot CH_3$

3.5-Diäthoxy-phthalsäure $C_{12}H_{14}O_6 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Man erhitzt 4.6-Diäthoxy-phthalid (Syst. No. 2531) mit alkoh. Alkalilauge, verjagt den Alkohol und oxydiert bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganatlösung (FR., *A.* **296**, 357). — F: 182°.

3. ***3.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.6-Dioxy-phthalsäure, Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Dioxyphthalimid aus dem Dinitril (s. u.) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 59). Besser aus dem Dinitril durch Kochen mit 50%iger Kalilauge (TH., G.). — Gelbgrüne Nadeln (aus Wasser) mit $^1/_2 H_2O$. F: 213°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, unlöslich in Benzol und Chloroform. Färbt sich in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ tiefviolett; die alkal. Lösung ist gelb mit tiefgelber Fluorescenz und wird an der Luft unter Oxydation rotbraun. — Durch Sublimation im Vakuum bei 220—230° Badtemperatur entsteht Dioxyphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2553). Geht mit Brom in wäßr. Lösung oder mit Bromdampf in Bromanil über. Gibt mit $(NH_4)_2CO_3$ beim Erhitzen Dioxyphthalimid. Gibt beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure 3.6-Diacetoxy-phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2553).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, HO, OH)

3.6-Dimethoxy-phthalsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.2.5.8-Tetramethoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 1162) mit 2%iger Permanganatlösung (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1658). — Schwefelgelbe Prismen (aus Wasser) mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei 183—186°. — Geht beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid über.

3.6-Dioxy-phthalsäure-dinitril, 2.3-Dicyan-hydrochinon $C_8H_4O_2N_2 = (HO)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Durch Zufügen von konz. Cyankaliumlösung zu in alkoh. Schwefelsäure gelöstem Chinon, bis die braun gewordene Flüssigkeit grün fluoresciert und alkalisch reagiert (THIELE, MEISENHEIMER, *B.* **33**, 675; BAYER & Co., D. R. P. 117005; *C.* **1901** I, 236). Aus Chlorchinon in Alkohol mit alkoh. Schwefelsäure und KCN (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 48). — Gelbliche Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser), die im Vakuum wasserfrei werden und sich bei etwa 230° schwärzen (TH., M.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester (TH., M.). Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung intensiv blauviolett; die wäßr. Lösung fluoresciert schwach blau, nach Zusatz von Leitungswasser stark himmelblau, von Säuren schwach violett (TH., M.). Alkalien lösen leicht mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz (TH., M.). Wirkt reduzierend (TH., G.). — Gibt mit den Dämpfen rauchender Salpetersäure 2.3-Dicyan-chinon (TH., G.). Liefert beim Kochen mit Brom in Eisessiglösung bei Gegenwart von Kaliumacetat 4.5-Dibrom-3.6-dioxy-phthalsäure-dinitril (TH., G.). — Liefert mit sehr konz. Alkalilauge Dioxyphthalsäure (TH., G.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Dioxyphthalimid (TH., M.).

Monomethyläther $C_9H_6O_2N_2 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CN)_2$. *B.* Aus 2.3-Dicyan-hydrochinon beim Kochen mit Kali und Methyljodid in methylalkoh. Lösung (TH., G., *A.* **349**, 49). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol) mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei 225° unter teilweisem Schmelzen. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Dimethyläther $C_{10}H_8O_2N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Aus 2.3-Dicyan-hydrochinon mit Dimethylsulfat und Alkali (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 72). Durch Erhitzen von 2.3-Dicyan-hydrochinon in wenig Wasser mit Soda und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 50). — Hellgelbliche Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 275° (TH., G.), 280—281° (K., GR.). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Aceton, ziemlich in heißem Eisessig; die Lösung in Eisessig oder Benzol fluoresciert blau (TH., G.), violett (K., GR.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasser Dimethoxyphthalimid (TH., G.).

Methylätheracetat $C_{11}H_8O_3N_2 = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_2(CN)_2$. *B.* Aus 2.3-Dicyan-hydrochinonmono-methyläther, Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 (TH., G., *A.* **349**, 49). — Nadeln. F: 136—137°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Diacetat $C_{12}H_8O_4N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Aus entwässertem 2.3-Dicyan-hydrochinon mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (TH., G., *A.* **349**, 48). — Blättchen (aus Benzol). F: 165—166°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol oder Benzol.

4-Chlor-3.6-dioxy-phthalsäure-dinitril, 5-Chlor-2.3-dicyan-hydrochinon $C_8H_3O_2N_2Cl = (HO)_2C_6HCl(CN)_2$. *B.* Aus 2.3-Dicyan-chinon in Chloroform beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (TH., G., *A.* **349**, 53). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 190°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, sehr wenig löslich in Chloroform, Benzol, Toluol. Gibt mit $FeCl_3$ violettrote Färbung, mit Sodalösung gelbe Fluorescenz. — Liefert mit Salpetersäuredämpfen 5-Chlor-2.3-dicyan-chinon.

Diacetat $C_{12}H_7O_4N_2Cl = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6HCl(CN)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2.3-dicyan-hydrochinon mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (TH., G., *A.* **349**, 53). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°.

4.5-Dichlor-3.6-dioxy-phthalsäure-dinitril, 5.6-Dichlor-2.3-dicyan-hydrochinon $C_8H_2O_2N_2Cl_2 = (HO)_2C_6Cl_2(CN)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-2.3-dicyan-chinon in Chloroform beim Ein-

leiten von Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (TH., G., *A*. **349**, 54). — Weiße Krystalle (aus 30%igem Alkohol). Verkohlt bei etwa 265°. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol. Wird mit $FeCl_3$ rosenrot, mit Alkalien gelb gefärbt. — Gibt mit den Dämpfen rauchender Salpetersäure 5.6-Dichlor-2.3-dicyan-chinon. Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbade Dichlordioxyphthalimid.

Diacetat $C_{12}H_6O_4N_2Cl_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6Cl_2(CN)_2$. *B*. Aus 5.6-Dichlor-2.3-dicyan-hydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (TH., G., *A*. **349**, 55). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 181—182°.

4.5-Dibrom-3.6-dioxy-phthalsäure-dinitril, 5.6-Dibrom-2.3-dicyan-hydrochinon $C_8H_2O_2N_2Br_2 = (HO)_2C_6Br_2(CN)_2$. *B*. Aus 2.3-Dicyan-hydrochinon in Eisessig beim Kochen mit Kaliumacetat und Brom (TH., G., *A*. **349**, 56). — Gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Gibt mit $FeCl_3$ rosenrote, mit Alkali schwach gelb fluorescierende Färbung. — Mit Salpetersäuredämpfen im Exsiccator bildet sich 5.6-Dibrom-2.3-dicyan-chinon. Gibt mit konz. Schwefelsäure beim Erhitzen Dibromdioxyphthalimid. — Hydroxylaminsalz $C_8H_2O_2N_2Br_2 + 2NH_3O + H_2O$. Gelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen.

Diacetat $C_{12}H_6O_4N_2Br_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6Br_2(CN)_2$. *B*. Aus 5.6-Dibrom-2.3-dicyan-hydrochinon, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (TH., G., *A*. **349**, 57). — Weiße Nädelchen (aus Aceton, Benzol oder Chloroform). F: 199°.

4. ***4.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 4.5-Dioxy-phthalsäure, Brenzcatechin-dicarbonsäure-(4.5), Normetahemipinsäure*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel. *B*. Durch Schmelzen von 4.5-Dibrom-phthalsäure (Bd. IX, S. 822) mit Kali (BRÜCK, *B*. **34**, 2743). Beim Erhitzen von Metahemipinsäure (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor (ROSSIN, *M*. **12**, 493). Man erhitzt ½ g Hydrastsäure

[Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, HO, OH]

$CH_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_2(CO_2H)_2$ (Syst. No. 2871) mit 2—3 g PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 175—185°, behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und erhitzt die erhaltene — nicht analysierte — Verbindung $Cl_2C{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_2(CO_2H)_2$ mit der 5—6-fachen Menge Wasser (FREUND, *A*. **271**, 383, 385). — Prismen (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (v. LANG, *Z. Kr*. **40**, 638; FOCK, *B*. **34**, 2744; vgl. *Groth, Ch. Kr*. **4**, 737). Schmilzt bei 175° unter Anhydridbildung (BR.). Außerordentlich leicht löslich in Aceton, sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin (RO.). Wird durch $FeCl_3$ smaragdgrün gefärbt (RO.).

4.5-Dimethoxy-phthalsäure, Metahemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B*. Aus 4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 275) beim Oxydieren mit einer 2%igen Lösung von $KMnO_4$ (PERKIN, WEIZMANN, *Soc*. **89**, 1651). Durch Oxydation von Brasilintrimethyläther (Syst. No. 2442) (GILBODY, PER., YATES, *Soc*. **79**, 1405; PER., *Soc*. **81**, 1008), Papaverin (Syst. No. 3176) (GOLDSCHMIEDT, *M*. **6**, 380; **8**, 514; **9**, 771), Laudanin (Syst. No. 3176) (GO., *M*. **13**, 695), Corydalin (Syst. No. 3176) (DOBBIE, LAUDER, *Soc*. **75**, 677) oder Corydinsäure (Syst. No. 3374) mit Permanganatlösung (DO., MARSDEN, *Soc*. **71**, 664). — Wasserfreie Nadeln (aus heiß konz. wäßr. Lösung) (GO., *M*. **6**, 380), Prismen mit $2H_2O$ (aus verd. Lösungen) (GO., *M*. **9**, 774). Rhombisch (BŘEZINA, *M*. **9**, 774). Mitunter werden Prismen mit nur $1H_2O$ erhalten (GO., *M*. **9**, 774). Metahemipinsäure schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 174—175°, bei mäßig raschem Erhitzen bei 179—182°; bei sehr raschem Erhitzen kann der Schmelzpunkt bis über 190° steigen (GO., *M*. **9**, 772). Erweicht bei 190° und gibt bei 194—195° das Anhydrid (GI., PER., Y.). In Wasser schwerer löslich als Hemipinsäure (GO., *M*., **9**, 773). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1024,6 Cal., bei konstantem Volumen: 1024,9 Cal. (LEROY, *A. ch*. [7] **21**, 134). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,4\times10^{-3}$ (OSTWALD, *Ph. Ch*. **3**, 268; vgl. KIRPAL, *M*. **18**, 462). In einer 1%igen wäßr. Lösung bewirkt $FeCl_3$ einen zinnoberorangefarbenen Niederschlag (GO., *M*. **9**, 775). — Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor entsteht 4.5-Dioxy-phthalsäure (ROSSIN, *M*. **12**, 493). Gibt beim Kochen mit konz. Salpetersäure 4.5-Dinitro-veratrol (RO.). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in CO_2 und Protocatechusäure (GO., *M*. **9**, 779). Beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr entsteht Brenzcatechin (GI., PER., Y.). — Saures Ammoniumsalz $NH_4C_{10}H_9O_6 + C_{10}H_{10}O_6 + 3H_2O$. Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 175—180° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Wasser (DO., LAU., *Soc*. **65**, 58; **75**, 672). — $AgC_{10}H_9O_6$. Niederschlag (RO.). — $Ag_2C_{10}H_8O_6$. Niederschlag (GO., *M*. **9**, 772).

4.5-Dioxy-phthalsäure-monoäthylester, Normetahemipinsäure-monoäthylester $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B*. Beim Kochen des Anhydrids der Normetahemipinsäure mit Alkohol (ROSSIN, *M*. **12**, 498). — Säulen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch

erhitzt, unter Schäumen bei 182°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in Aceton, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

4.5-Dimethoxy-phthalsäure-monoäthylester, Metahemipinsäure-monoäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Metahemipinsäureanhydrid mit absol. Alkohol (ROSSIN, *M.* **12**, 489). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127°.

4.5-Dioxy-phthalsäure-diäthylester, Normetahemipinsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Normetahemipinsäure in absol. Alkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (Ro., *M.* **12**, 499). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°. Sehr leicht löslich in verd. Alkohol und Äther, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

4.5-Dimethoxy-phthalsäure-diäthylester, Metahemipinsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Metahemipinsäure in absol. Alkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (Ro., *M.* **12**, 489). — Sirup. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

4.5-Dimethoxy-phthalsäure-monoäthylamid, Metahemipinsäure-monoäthylamid $C_{12}H_{15}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von Metahemipinsäure-äthylimid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>N\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3241) mit Kalilauge (D: 1,15) (GOLDSCHMIEDT, *M.* **9**, 339). — Krystalle (aus Alkohol). Zerfällt noch vor dem Schmelzen in Wasser und Metahemipinsäure-äthylimid.

5. ***2.4-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2.4-Dioxy-isophthalsäure, Resorcin-dicarbonsäure-(2.4), α-Resodicarbonsäure*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Neben 2.4-Dioxy-benzoesäure (β-Resorcylsäure) und 2.6-Dioxy-benzoesäure (γ-Resorcylsäure) bei 12—14-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Resorcin mit 4 Tln. Ammoniumcarbonat und 5 Tln. Wasser im Druckrohr auf ca. 120—130° (SENHOFER, BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II, 504, 506; *J.* **1880**, 836; vgl. TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2356). Aus Resorcin und $KHCO_3$ in Glycerin bei 18-stdg. Erhitzen auf 210° im CO_2-Strom, neben β- und γ-Resorcylsäure (BR., *A.* **351**, 320). Durch Erhitzen der β-Resorcylsäure (S. 377) mit $NaHCO_3$-Lösung im geschlossenen Rohr auf 160° (ERRERA, *B.* **32**, 2797; *G.* **31** I, 168). Durch Kochen des Dioxytrimesinsäuretriäthylesters (Syst. No. 1200) mit überschüssiger Natronlauge (E.). — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). F: 304—305° (E.), 312° (BR.). Sehr schwer löslich in Wasser (auch in kochendem), leichter in Alkohol und Äther (S., BR.). Löst sich unzersetzt in heißer konz. Schwefelsäure (S., BR.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt; reduziert nicht alkal. Kupfer- oder Silberlösung (S., BR.). — Liefert beim Kochen mit 3%iger alkoh. Salzsäure ein Gemisch von Monoäthylester und Diäthylester (E.). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Zersetzt sich mit siedendem Wasser in das neutrale Salz und freie Säure (E.). — $KC_8H_5O_6 + H_2O$. Nadeln (S., BR.). — $K_2C_8H_4O_6 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (S., BR.). — $CuC_8H_4O_6 + 5^1/_2 H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° $4^1/_2H_2O$ (S., BR.). — $Ag_2C_8H_4O_6$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser (S., BR.). — $BaC_8H_4O_6 + 5H_2O$. Flache Nadeln oder Prismen. Verliert bei 100° $3H_2O$ (S., BR.).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, CO_2H, OH)

Monoäthylester $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen der α-Resodicarbonsäure (s. o.) mit der 20-fachen Menge 3%iger alkoh. Salzsäure, neben dem Diäthylester (s. u.) (ERRERA, *B.* **32**, 2798; *G.* **31** I, 168). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202—203°.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei dem Monoäthylester. — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°; unlöslich in verd. Sodalösung (E., *B.* **32**, 2798; *G.* **31** I, 169).

6. ***4.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4.5-Dioxy-isophthalsäure, Brenzcatechin-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, OH, HO)

4.5-Dimethoxy-isophthalsäure, Isohemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Der 1-Methylester entsteht bei der Oxydation von Isoopiansäuremethylester $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1432) mit 2%iger Permanganatlösung; man verseift mit Alkalilauge (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* **10**, 398). — Nadeln (aus Wasser). F: 245—246°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem, leicht in Alkohol und Äther.

---

[1]) Der Beweis für diese Konstitution ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von WAITZ (*M.* **32**, 429, 432) erbracht worden.

Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. — Das Silbersalz krystallisiert unzersetzt aus heißem Wasser. — Calcium- und Bariumsalz sind leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag.

4.5-Dimethoxy-isophthalsäure-methylester-(1) $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* s. S. 553 bei der Isohemipinsäure. — Nadeln. F: 167°; löslich in Alkalien (T., M., *B.* **10**, 398).

7. ***4.6-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4.6-Dioxy-isophthalsäure, Resorcin-di-carbonsäure-(4.6)*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel.

4.6-Dimethoxy-isophthalsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4.6-Dimethoxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-benzol (Bd. VIII, S. 405) durch Erwärmen mit überschüssigem $KMnO_4$ (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). — Krystalle (aus Alkohol). F: 266° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser.

4.6-Diäthoxy-isophthalsäure $C_{12}H_{14}O_6 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus 4.6-Diäthoxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-benzol (Bd. VIII, S. 405) durch Erwärmen mit überschüssigem $KMnO_4$ (E., B., H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 250° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser.

8. ***2.3-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.3-Dioxy-terephthalsäure, Brenzcatechin-dicarbonsäure-(3.6)*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt das Dinatriumsalz des Brenzcatechins bei gewöhnlicher Temperatur mit CO_2 unter hohem Druck und erhitzt das gebildete Salz bei Gegenwart von CO_2 im Autoklaven 8 Stdn. auf 210° (SCHMITT, HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 2). Durch 6-stdg. Erhitzen des Kaliumsalzes der Brenzcatechin-carbonsäure-(3) mit $KHCO_3$ und Glycerin im CO_2-Strom auf 210° (PRAXMARER, *M.* **27**, 1207). — Krystallisiert aus Alkohol in wasserfreien Blättchen, aus Wasser in Nadeln mit 1 H_2O; verliert das Krystallwasser bei 110°, jedoch nicht über Schwefelsäure (SCH., H.). Schmilzt bei 290° unter Verlust von CO_2; löst sich schwer in $CHCl_3$, leichter in Alkohol oder Äther (SCH., H.). Die Lösungen fluorescieren tiefblau (SCH., H.). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief indigoblau gefärbt (SCH., H.). — $Na_2C_8H_4O_6 + 2H_2O$. Blau fluorescierende Prismen. Unlöslich in Alkohol (SCH., H.). — $Ag_2C_8H_4O_6$. Amorpher Niederschlag (SCH., H.). — $Pb_2C_8H_2O_6$. Gelber amorpher Niederschlag (SCH., H.).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure in üblicher Weise (SCH., H., *J. pr.* [2] **44**, 4). — Nadeln. F: 145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther mit blauer Fluorescenz. Flüchtig mit Wasserdampf.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Tafeln. F: 89—90°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, in Äther mit blauer Fluorescenz (SCH., H., *J. pr.* [2] **44**, 4).

9. ***2.5-Dioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-terephthalsäure, Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_8H_6O_6$ = [Formel] bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution der Säure, ihrer Salze, Acylderivate und Ester sowie zu ihrem Auftreten in desmotropen Formen vgl. HANTZSCH, *B.* **39**, 3098; **48** [1915], 797, 809; **50** [1917], 1216. — *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von Natrium auf eine Lösung von Dibrom-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 665) in absol. Äther (WEDEL, *A.* **219**, 74) oder Alkohol (MEWES, *A.* **245**, 75); man verseift durch Alkali (WE.). Entsteht neben Hydrochinonmonocarbonsäure durch 16-stdg. Erhitzen von 10 g Hydrochinon, 6 g K_2CO_3, 30 g $KHCO_3$, 20 g Glycerin und 1 g Natriumsulfit auf 210° (BRUNNER, *A.* **351**, 321). Beim Erhitzen des Dikaliumsalzes des Hydrochinons mit trockner Kohlensäure unter Druck (SCHMITT, HÄHLE, *J. pr.* [2] **44**, 5). Man erhitzt 2.5-Dimethyl-hydrochinon mit $POCl_3$, führt das Reaktionsprodukt mit Wasser und K_2CO_3 in das Tetrakaliumsalz seines Diphosphorsäureesters über und oxydiert dieses mit alkal. Permanganatlösung in der Wärme; man verseift das Oxydationsprodukt durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (HEYMANN, KOENIGS, *B.* **20**, 2395); analog entsteht 2.5-Dioxy-terephthalsäure aus Thymohydrochinon (HEY., K.). Bei 3—4-stdg. Durchleiten von Luft durch eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Succinylobernsteinsäureester (Syst. No. 1353a) in mehr als 2 Mol.-Gew. Alkali (HERRMANN, *B.* **10**, 111). Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine 40° warme Lösung von 1 Mol.-Gew. Succinylobernsteinsäurediäthylester in CS_2; man verseift mit einem geringen Überschuß

von Alkali (H., *A.* **211**, 327, 335). — 2.5-Dioxy-terephthalsäure wird aus der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes bei gewöhnlicher Temp. durch Mineralsäure als grünlichweißer voluminöser Niederschlag gefällt, der bald krystallinisch wird und 2 Mol. Krystallwasser enthält; das Krystallwasser entweicht beim Trocknen über Schwefelsäure, wobei die Substanz rein gelbe Farbe annimmt; oberhalb 50° wird aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Mineralsäure ein rein gelber voluminöser Niederschlag gefällt, der ebenfalls bald krystallinisch wird und frei von Krystallwasser ist; aus Äther und aus Alkohol krystallisiert die Säure frei von Solvens in gelben Krystallen mit blauem Flächenschimmer (Her., *A.* **211**, 335). 2.5-Dioxy-terephthalsäure schmilzt erst bei sehr hoher Temp. unter Verkohlung; sie ist in der Wärme etwas löslich in Wasser, Alkohol und Äther; die wäßr. Lösung ist grünlich gelb und fluoresciert smaragdgrün; die alkoh. und die äther. Lösungen sind gelblich und fluorescieren blau; Eisenchlorid färbt die Lösungen der Säure reinblau (Her., *A.* **211**, 335). Sämtliche Salze sind unlöslich in Alkohol; die wäßr. Lösung der neutralen Salze ist schwach grüngelb gefärbt, zeigt eine schwache smaragdgrüne Fluorescenz und wird durch sehr wenig Eisenchlorid blauviolett, durch mehr $FeCl_3$ blau gefärbt; Essigsäure schlägt aus neutralen Salzen saure Salze nieder, die aber durch heißes Wasser größtenteils in freie Säure und neutrale Salze zerlegt werden; in überschüssigem Alkali lösen sich die neutralen Alkalisalze mit intensiv gelber Farbe und sehr starker grüner Fluorescenz unter Bildung von basischen Salzen, die sich aber an der Luft unter Absorption von Sauerstoff rasch verändern und ammoniakalische Silberlösung sowie Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduzieren (Her., *A.* **211**, 337). — 2.5-Dioxy-terephthalsäure zerfällt bei der trocknen Destillation teilweise in CO_2 und Hydrochinon (Her., *A.* **211**, 336). Liefert bei Einw. von Chlor auf die alkoh. oder wäßr. Lösung Chloranil (Loewy, *B.* **19**, 2394). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Succinylobernsteinsäure (Baeyer, Noyes, *B.* **22**, 2168). Wird von Ätzkali bei 250—280° kaum angegriffen (Her., *A.* **211**, 336). Läßt sich durch Übergießen mit rauchender Salpetersäure (Her., *A.* **211**, 342) oder durch Einleiten von salpetriger Säure in die äther. Lösung in Nitranilsäure (Bd. VIII, S. 384) überführen (Loewy, *B.* **19**, 2386). Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure den Monoäthylester (s. u.) (Her., *A.* **211**, 334).

$(NH_4)_2C_8H_4O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Duisberg, *A.* **213**, 162). — $NaC_8H_5O_6 + 2H_2O$. Gelbe Prismen (Her., *A.* **211**, 338). — $Na_2C_8H_4O_6$. Blaßgelbe Krusten (Her.). — $Na_2C_8H_4O_6 + 2H_2O$. Hellbräunliche Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator (Her.). — $Na_2C_8H_4O_6 + 4H_2O$ (Jeanrenaud, *B.* **22**, 1278). — $Na_2C_8H_4O_6 + 2NaOH + 10H_2O$. Krystalle, im durchfallenden Lichte schwach grünlichgelb, im auffallenden Lichte hellblau (Her.). — $KC_8H_5O_6$. Gelbe Krystalle (Her.). — $K_2C_8H_4O_6$. Strohgelbe Nadeln. In heißem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem (Her.). — $Ag_2C_8H_4O_6$. Pulveriger grünlichgelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (Her.). — $Ca(C_8H_5O_6)_2 + 5H_2O$. Hellbräunliche gekrümmte Nadeln (Her.). — $CaC_8H_4O_6 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln (Her.). — $BaC_8H_4O_6$. Nädelchen. Sehr schwer löslich auch in siedendem Wasser (Her.). — $PbC_8H_4O_6$. Graugelber Niederschlag (Dui.).

2.5-Dimethoxy-terephthalsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen ihres Diäthylesters (S. 556) mit verd. alkoh. Natronlauge (Nef, *A.* **258**, 298). — Nadeln (aus Wasser). F: 265°. Löslich in ca. 250 Tln. heißen Wassers.

2.5-Diacetoxy-terephthalsäure $C_{12}H_{10}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-terephthalsäure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Thiele, Günther, *A.* **349**, 61). — Weiße körnige Masse (aus Alkohol). Bei 260° noch beständig. Leicht löslich in Soda.

2.5-Dioxy-terephthalsäure-monoäthylester $C_{10}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dioxy-terephthalsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Herrmann, *A.* **211**, 334). Beim kurzen Behandeln des Diäthylesters mit verd. Alkali in der Kälte (H.). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser), hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 184°; bei langsamem Erhitzen tritt vorher Bräunung ein. Sublimiert zum Teil unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung zeigt eine schwache smaragdgrüne Fluorescenz. Löst sich leichter in Alkohol und Äther; diese Lösungen fluorescieren intensiv hellblau. Eine verd. Lösung färbt sich mit einer Spur $FeCl_3$ violett, bei vermehrtem Zusatz blauviolett, mit überschüssigem $FeCl_3$ braunviolett. — Geht beim Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure in den Diäthylester über. Wird von Alkalien verseift. — Starke Säure. Wird aus den Salzen durch Mineralsäuren und Oxalsäure, aber nicht durch Essigsäure gefällt. — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden durch leicht lösliche Salze gefällt. — $Ca(C_{10}H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Grünlichweiß. Gleicht dem Bariumsalz. — $Ba(C_{10}H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Grünlichgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution sowie zur Existenz desmotroper Formen vgl. die bei 2.5-Dioxy-terephthalsäure angeführten Abhandlungen. — *B.* s. S. 554 im Artikel 2.5-Dioxy-terephthalsäure. — Wird aus der alkal. Lösung nach dem Zusatz von Essigsäure bis zur

beginnenden Trübung durch Einleiten von CO_2 als gelblichweißes mikrokrystallinisches Pulver gefällt; krystallisiert aus Äther in kurzen dicken Prismen oder langen platten Nadeln, aus Benzol in flachen Tafeln; die Krystalle besitzen grünlichgelbe Farbe und zeigen hellblaue Fluorescenz; F: 133—133,5°; sublimierbar (HERRMANN, *A.* **211**, 328). Krystallsystem: rhombisch (ARZRUNI, *A.* **211**, 328). Außer dieser stabilen grünlichgelben Form existieren noch eine labile farblose und eine labile grüne Form (LEHMANN, *Z. Kr.* **10**, 4; *Ph. Ch.* **1**, 22; vgl. HER., *B.* **19**, 2232; HANTZSCH, HER., *B.* **20**, 2810; HANTZSCH, *B.* **39**, 3098). Bildung von Mischkrystallen aus Dioxyterephthalsäureester und Succinylobernsteinsäureester: LEHMANN, *Z. Kr.* **10**, 34; *Ph. Ch.* **1**, 25. Dioxyterephthalsäureester löst sich in der Wärme in Ligroin, Benzol, Eisessig, Alkohol, Äther; bei 20° löst sich 1 Tl. in 63,5 Tln. absol. Äther; die schwach grünlichgelben Lösungen in neutralen Mitteln fluorescieren hellblau (HER., *A.* **211**, 328); die Fluorescenz der wäßr.-alkoh. Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure nicht aufgehoben (HANTZSCH, *B.* **40**, 1574). Löslich in verd. Alkalien mit tiefgelber Farbe und daraus durch CO_2 fällbar (HER., *A.* **211**, 328). Konzentriertere Alkalien geben tieforangerote voluminöse Fällungen (HER., *A.* **211**. 329). Natriumäthylat schlägt aus der äther. Lösung des Esters ein Natriumsalz nieder (BAEYER, *B.* **19**, 429). Wird die alkal. Lösung des Esters mit Essigsäure bis zur Trübung versetzt, so können durch Metallsalze gefärbte Metallderivate gefällt werden (HER., *A.* **211**, 329). Die alkoh. Lösung des Esters wird durch sehr wenig Eisenchlorid blaugrün gefärbt (HER., *A.* **211**, 329). — Dioxyterephthalsäureester wird von Zn + HCl in alkoh. Lösung zu Succinylobernsteinsäurediäthylester reduziert (BAEYER). Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension des Esters in Alkohol entsteht 3.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 1355) (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 1310). Mit Bromdämpfen entsteht zunächst 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester, der bei weiterer Einw. von Brom in 3.6-Dibrom-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester übergeht (HER., *B.* **19**, 2234; BÖNIGER, *B.* **21**, 1759). Liefert in äther. Lösung beim kurzen Einleiten von nitrosen Gasen die Verbindung $C_{24}H_{25}O_{16}N$ (?) (s. u.) (LOEWY, *B.* **19**, 2393). Leitet man trockne nitrose Gase (aus $HNO_3 + As_2O_3$) in die absol.-alkoh. Suspension des Esters, bis alles in Lösung gegangen ist, so entsteht 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 1489) (HANTZSCH, LOEWY, *B.* **19**, 27; LOE.). Dioxyterephthalsäureester bildet, in möglichst wenig verd. Natronlauge gelöst, mit überschüssigem wäßrigem salzsaurem Hydroxylamin 2.5-Dioxy-terephthaldihydroxamsäure (S. 557) und Tetrahydrodioxyterephthalsäure (?) (s. u.) (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1279). Beim Erwärmen mit Alkalien tritt völlige Verseifung ein; bei Zimmertemperatur entsteht zunächst der Monoäthylester (HER., *A.* **211**, 331, 335). Dioxyterephthalsäureester liefert mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei 60° 2.5-Diacetoxy-terephthalsäure-diäthylester (s. u.) (WEDEL, *A.* **219**, 81). Essigsäureanhydrid wirkt bei 140° im geschlossenen Rohr nicht auf den Ester ein (HER., *A.* **211**, 330). Phenylisocyanat wirkt selbst bei 250° nicht auf den Ester ein (GOLDSCHMIEDT, MEISSLER, *B.* **23**, 259).

Tetrahydrodioxyterephthalsäure[1] (?) $C_8H_{10}O_6$. *B.* Neben 2.5-Dioxy-terephthaldihydroxamsäure (S. 557) beim Versetzen von 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester, gelöst in möglichst wenig verd. Natronlauge, mit überschüssiger Hydroxylaminhydrochloridlösung (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1280). — Gelbbraune Prismen. Beginnt gegen 170° sich zu zersetzen, schmilzt unter Verkohlung bei 189—190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ungemein löslich in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. — $(NH_4)_2C_8H_8O_6$. Gelbliche Nadeln. — $Ag_4C_8H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $BaC_8H_8O_6$. Krystalle.

Verbindung $C_{24}H_{25}O_{16}N$ (?). *B.* Man leitet so lange nitrose Gase in ein Gemisch aus 1 Tl. 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester und 30 Tln. Äther, bis Lösung erfolgt ist (LOEWY, *B.* **19**, 2393). — Scheidet sich nach einigem Stehen der Lösung als gelbes Krystallpulver ab. F: 148°. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe.

2.5-Dimethoxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz des 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylesters und überschüssigem Methyljodid im Druckrohr bei 100° (NEF, *A.* **258**, 297). — Tafeln (aus Alkohol). F: 101,5°. Unzersetzt flüchtig. Fluoresciert violettblau.

2.5-Dibenzyloxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{26}H_{26}O_6 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz des 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylesters durch 1—2-stdg. Erhitzen mit Benzylchlorid unter Rückfluß (NEF, *A.* **258**, 299). Aus dem gleichen Ausgangsprodukt und Benzyljodid bei 100° (N.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96,5°. Fluoresciert violettblau. — Liefert mit Zinkstaub und Salzsäure α-[2.5-Dibenzyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester] (S. 541). Gibt in alkoh. Lösung beim Kochen mit konz. Salzsäure 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester.

2.5-Diacetoxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{16}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester mit Essigsäureanhydrid und etwas

[1]) Die Verbindung konnte von HANTZSCH (*B.* **48** [1915], 785) nicht wieder erhalten werden.

Schwefelsäure (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 61) oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 60° (WEDEL, *A.* **219**, 81). Aus dem Natriumsalz des Diäthylesters und Acetylchlorid (BAEYER, *B.* **19**, 429). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *Am.* **12**, 416; *A.* **258**, 307; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 734). F: 154° (W.), 156,5° (TH., G.). Sublimiert unzersetzt in langen Nadeln; schwer löslich in Äther und in siedendem Alkohol, unlöslich in kalter verd. Natronlauge; die alkoh. Lösung fluoresciert nicht (W.). — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in Alkohol, Essigsäure und 2.5-Dioxy-terephthalsäure (W.).

2.5-Dibenzoyloxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{26}H_{22}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man löst 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester in Natronlauge und schüttelt mit Benzoylchlorid (NEF, *A.* **258**, 308; vgl. HANTZSCH, *B.* **39**, 3100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (H.), 174° (N.). — Liefert in Alkohol mit Zinkstaub und konz. wäßr. Salzsäure α-, β- und γ-[2.5-Dibenzoyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester] (S. 542) (N.).

2.5-Bis-[carbäthoxy-oxy]-terephthalsäure-diäthylester $C_{18}H_{22}O_{10} = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen des O.O-Dicarbäthoxy-succinylobernsteinsäure-diäthylesters (S. 542) mit Brom in CS_2 (KISHNER, Ж. **25**, 130; *B.* **26** Ref., 590). Beim Kochen der Dinatriumverbindung des 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylesters mit Chlorameisensäure-äthylester (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Unlöslich in Alkalilauge. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Durch Phenylhydrazin oder durch Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat oder alkoholischem Ammoniak wird 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester gebildet.

2.5-Dioxy-terephthalsäure-bis-hydroxylamid, 2.5-Dioxy-terephthaldihydroxamsäure $C_8H_8O_6N_2 = (HO)_2C_6H_2(CO \cdot NH \cdot OH)_2$ bezw. $(HO)_2C_6H_2[C(OH):N \cdot OH]_2$. *B.* Man löst 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester in möglichst wenig verd. Natronlauge und fügt eine wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin im Überschuß hinzu (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1279). — Sechsseitige Prismen mit 2 H_2O. Verkohlt bei 260°. Ziemlich leicht löslich. Die wäßr. Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ blauviolett, durch mehr $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure 2.5-Dioxy-terephthalsäure.

3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäure $C_8H_4O_6Cl_2 = (HO)_2C_6Cl_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von Zinkstaub in eine warme essigsaure Lösung von 3.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 1312); man verdampft den Ester mit konz. Natronlauge auf dem Wasserbade und versetzt den in heißem Wasser gelösten Rückstand mit Salzsäure (H., Z., *B.* **20**, 2796). — Grüngelbe Nadeln mit 2 H_2O. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser und wird weiß; diese weiße Form verbindet sich nicht wieder mit Wasser zu den grünen Nadeln; die grüne wasserhaltige Form wird nur wiedererhalten durch Lösen der weißen wasserfreien in Alkali und Fällen mit HCl; die weiße Form ist kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther (H., Z., *B.* **20**, 2796).

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_6Cl_2 = (HO)_2C_6Cl_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution des Esters, seiner Salze und Acylderivate vgl.: HANTZSCH, *B.* **39**, 3099; *B.* **48** [1915], 799. — *B.* s. o. bei der Säure. — Farblose Nadeln. Schmilzt bei 123° zu einem grünen Öle (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 1312). Bringt man den geschmolzenen Ester rasch zum Erstarren, so scheidet er sich in gelbgrünen dichroitischen Tafeln aus, die bei gelindem Erwärmen sich sehr leicht in die farblosen Nadeln zurück verwandeln (HA., Z.). Löst sich in Wasser mit gelber Farbe (HA., Z.). Leicht löslich in Äther (HA., Z.). Löst sich in Benzol, $CHCl_3$ und in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüngelber Farbe; die Lösung in Alkohol ist farblos; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Alkoholat $C_{12}H_{12}O_6Cl_2 + 2C_2H_6O$ in farblosen, rasch verwitternden Krystallen aus (HA., HERRMANN, *B.* **21**, 1758). Verbindet sich bei 150° direkt mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat zu seinem Dicarbanilat (Syst. No. 1625) (GOLDSCHMIEDT, MEISSLER, *B.* **23**, 260). — Salze: HA., *B.* **39**, 3101. — $NH_4C_{12}H_{11}O_6Cl_2$. Gelb. — $NaC_{12}H_{11}O_6Cl_2 + C_2H_6O$. Hellgelb. — $Na_2C_{12}H_{10}O_6Cl_2$. Tiefgrüngelb. — Trimethylaminsalz $C_3H_9N + C_{12}H_{12}O_6Cl_2$. Farblose Krystalle (aus Alkohol). Löst sich in Wasser mit gelber Farbe. — Triäthylaminsalz $C_6H_{15}N + C_{12}H_{12}O_6Cl_2$. Farblos. — Tripropylaminsalz $C_9H_{21}N + C_{12}H_{12}O_6Cl_2$. Farblose Blätter.

Diacetat des Diäthylesters $C_{16}H_{16}O_8Cl_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6Cl_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen des 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylesters mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* **39**, 3101). — Farblos. F: 183°.

3.6-Dibrom-2.5-dioxy-terephthalsäure $C_8H_4O_6Br_2 = (HO)_2C_6Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester (S. 558) entsteht bei der Einw. von Bromdämpfen auf 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester (HERRMANN, *B.* **19**, 2234; BÖNIGER, *B.* **21**, 1759) oder auf Succinylobernsteinsäurediäthylester (B.); man verdampft den farblosen Diäthylester mit Natronlauge und fällt das entstandene gelbe Natriumsalz durch Säuren (B.). — Citronengelbes Krystallpulver (B.). Dieses geht schon beim Abfiltrieren, völlig beim Abpressen auf Tonplatten in eine stabile

farblose Form über und bildet dann ein farbloses Pulver, das unschmelzbar ist und in Wasser, Alkohol und Äther fast unlöslich ist (B.). Aus einer alkal. Lösung der farblosen Säure scheiden Säuren die gelbe Form ab (B.).

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_6Br_2 = (HO)_2C_6Br_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. S. 557 bei der Säure. — Farblose prismatische Nadeln (aus Alkohol und Äther). Schmilzt bei 157° zu einer grünlichgelben Flüssigkeit (BÖNIGER, *B.* **21**, 1759). Sublimiert in gelben Tafeln, die sich beim Erkalten wieder in farblose Nadeln umwandeln. — Wird von Brom — am besten im Sonnenlicht — oder von konz. Salpetersäure zu 3.6-Dibrom-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester oxydiert.

Dibenzoat des Diäthylesters $C_{26}H_{20}O_8Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6Br_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Lösung des Natriumsalzes des 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylesters durch Schütteln mit Benzoylchlorid (HANTZSCH, *B.* **39**, 3100). — Farblos. F: 183°.

3.6-Dijod-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{12}O_6I_2 = (HO)_2C_6I_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der entsprechenden Dibromverbindung (s. o.) durch Jodkalium in gewöhnlichem (nicht absolutem) Alkohol beim Kochen (GUINCHARD, *B.* **32**, 1742). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 167° (Zers.). Der Schmelzfluß und die Lösungen in Benzol, Chloroform und Äther sind intensiv grün; die Lösung in Alkohol ist bei niederer Temp. farblos, färbt sich aber beim Erwärmen. — Durch konz. Salpetersäure entsteht 3.6-Dijod-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester.

2. Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_6$.

1. ***4.α-Dioxy-phenylmalonsäure, 4-Oxy-phenyltartronsäure*** $C_9H_8O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus „Alloxanphenol" $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) < \genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot NH}{CO \cdot NH} > CO$ (Syst. No. 3638) durch Verseifen mit Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72). — Nädelchen (aus äther. Lösung durch Benzol). Schmilzt bei 118—120° unter Gasentwicklung. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze. — $K_2C_9H_6O_6$. Kryställchen.

4-Methoxy-phenyltartronsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisol und Mesoxalsäuredimethylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure neben Bis-[4-methoxy-phenyl]-malonsäure-dimethylester (GUYOT, ESTÉVA, *C. r.* **148**, 720). — Nadeln. F: 118°.

4-Äthoxy-phenyltartronsäure-dimethylester $C_{13}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der entsprechenden Methoxyverbindung. — Prismen. F: 112° (GUYOT, ESTÉVA, *C. r.* **148**, 720).

2. ***4.5-Dioxy-2-carboxy-phenylessigsäure, 4.5-Dioxy-homophthalsäure***[1], ***Brenzcatechin-carbonsäure-(4)-essigsäure-(5)*** $C_9H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; $CH_2 \cdot CO_2H$; HO; OH

4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylessigsäure, 4.5-Dimethoxy-homophthalsäure $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 5.6-Dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1) (Bd. VIII. S. 409) in Äther mit PCl_5, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und erwärmt mit verd. Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1082). Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation von Brasilintrimethyläther (Syst. No. 2442) mit $KMnO_4$ (P., *Soc.* **81**, 1028). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 215° (Zers.) (P., R.). Sehr leicht löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser (P.). Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ orangegelbe Färbung (P.). — Beim Schmelzen mit KOH entsteht eine Substanz, die mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung eine grüne, bei Hinzufügung von Natriumdicarbonat in Violett und dann in Rot übergehende Färbung gibt (P.).

3. ***3.5-Dioxy-2-carboxy-phenylessigsäure, 4.6-Dioxy-homophthalsäure***[1], ***Resorcin-carbonsäure-(4)-essigsäure-(5)*** („o-Orcindicarbonsäure") $C_9H_8O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dioxy-2-carboxy-4-carbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester (S. 586) oder 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester (S. 586) durch Kalischmelze (JERDAN, *Soc.* **75**, 822). — Nadeln mit 1 H_2O. F: 198° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung blau, nach Wasserzusatz purpurrot. — $Ag_2C_9H_6O_6$.

CO_2H; HO; $CH_2 \cdot CO_2H$; OH

3.5-Dioxy-2-carbäthoxy-phenylessigsäure, 4.6-Dioxy-homophthalsäure-äthylester-(1) $C_{11}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2 Minuten langem Kochen

[1]) Bezifferung der Homophthalsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 857.

von 0,4 g 4.6-Dioxy-homophthalsäure-diäthylester (s. u.) mit ca. 15 ccm 10%iger Natronlauge (J., *Soc.* **75**, 823). — Nadeln. F: 144—146°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schwach grün, nach Wasserzusatz schwach purpurrot.

3.5-Dioxy-2-carboxy-phenylessigsäure-äthylester, 4.6-Dioxy-homophthalsäure-äthylester-(2) $C_{11}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dioxy-homophthalsäure (S. 558) mit 3%iger alkoh. Salzsäure (J., *Soc.* **75**, 823). — F: 130°. Schwer löslich in Benzol. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung purpurrot. — Löst sich beim Kochen mit Wasser unter Verseifung.

3.5-Dioxy-2-carbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester, 4.6-Dioxy-homophthalsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4.6-Dioxy-homophthalsäure (S. 558) mit C_2H_5I (J., *Soc.* **75**, 823). — Nadeln (aus Alkohol). F: 46—47°. Unlöslich in Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung schwach purpurrot.

6-Nitro-3.5-dioxy-2-carboxy-phenylessigsäure, 3-Nitro-4.6-dioxy-homophthalsäure $C_9H_7O_8N = (HO)_2C_6H(NO_2)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des 6-Nitro-3.5-dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-methyl- bezw. äthylesters (S. 587) (DOOTSON, *Soc.* **77**, 1201). — Krystalle (aus Wasser). F: 197—198° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Chloroform.

4. ***3.5-Dioxy-4-carboxy-phenylessigsäure, 2.6-Dioxy-homoterephthalsäure***[1]**, *Resorcin-carbonsäure-(2)-essigsäure-(5)*** („p-Orcin-dicarbonsäure") $C_9H_8O_6$ s. nebenstehende Formel.

CO_2H / HO– –OH / $CH_2\cdot CO_2H$

3.5-Dioxy-4-carbäthoxy-phenylessigsäure, 2.6-Dioxy-homoterephthalsäure-äthylester-(1) $C_{11}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem 3.5-Dioxy-2-carboxy-4-carbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester vom Schmelzpunkt 141° (S. 586) bei kurzem Kochen mit verd. wäßr. Kalilauge (JERDAN, *Soc.* **75**, 824). — Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O, das bei 100° entweicht. F: 190°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform. Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ purpurrot. — $AgC_{11}H_{11}O_6$.

3.5-Dioxy-4-carbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester, 2.6-Dioxy-homoterephthalsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dioxy-homoterephthalsäure-äthylester-(1) (s. o.) mit 3%iger alkoh. Salzsäure (J., *Soc.* **75**, 824). — Nadeln (aus Wasser). F: 108°. Schwer löslich in heißem Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braun.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_6$.

1. ***β-[2.3.4.6-Tetraoxy-phenyl]-a-propylen-a-carbonsäure, β-[2.3.4.6-Tetraoxy-phenyl]-crotonsäure, 2.3.4.6-Tetraoxy-β-methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot C:CH\cdot CO_2H$ / HO– –OH / –OH / OH

β-[2.3.4.6-Tetramethoxy-phenyl]-crotonsäure, 2.3.4.6-Tetramethoxy-β-methyl-zimtsäure $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_4C_6H\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Durch Verseifen des höherschmelzenden 2.3.4.6-Tetramethoxy-β-methyl-zimtsäure-methylesters mit 10%iger Kalilauge (BIGINELLI, *G.* **23** II, 618). — Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (BOERIS, *G.* **23** II, 619; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 634). F: 148—149° (BI.). — Durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit verd. Salzsäure erfolgt teilweise Umwandlung in die niedrigerschmelzende Form (BI.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Verseifen des niedrigerschmelzenden 2.3.4.6-Tetramethoxy-β-methyl-zimtsäure-methylesters mit 10%iger Kalilauge (BI., *G.* **23** II, 619). — Prismen (aus verd. Alkohol). Triklin pinakoidal (BOE., *G.* **23** II, 620; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 634). Schmilzt bei 132—133°, nach dem Erstarren bei 133,5—134° (BI.). — Durch Lösen in Alkalien und Fällen mit Mineralsäuren erfolgt teilweise Umwandlung in die höherschmelzende Form (BI.).

β-[2.3.4.6-Tetramethoxy-phenyl]-crotonsäure-methylester, 2.3.4.6-Tetramethoxy-β-methyl-zimtsäure-methylester $C_{15}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O)_4C_6H\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$.

---

[1]) Bezifferung der Homoterephthalsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 861.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht neben dem niedrigerschmelzenden 2.3.4.6-Tetramethoxy-β-methyl-zimtsäure-methylester, wenn man 5 g 5.6.7-Trimethoxy-4-methyl-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2553) mit 15 g einer 24%igen Lösung von KOH in Methylalkohol behandelt, den Methylalkohol verdampft, den Rückstand 4—5 Stdn. auf 115—120° erhitzt und ihn dann mit etwas Methylalkohol und 9 g Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 90—100° erhitzt; man trennt die Ester durch fraktioniertes Krystallisieren aus Petroläther (BIGINELLI, *G.* **23** II, 616). — Prismen (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (BOE., *G.* **23** II, 617; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 635). F: 77,5—78° (BI.).

$CH_3\cdot O$; $CH_3\cdot O\cdot$ / $C(CH_3)=CH$; $CH_3\cdot O\cdot$ / O — CO

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. oben bei dem höherschmelzenden 2.3.4.6-Tetramethoxy-β-methyl-zimtsäure-methylester. — Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt bei 67—68°, nach dem Erstarren bei 68—69° (BI., *G.* **23** II, 618). Löslicher als der Ester vom Schmelzpunkt 77,5—78°.

2. ***β-[3.4-Dioxy-phenyl]-isobernsteinsäure, 3.4-Dioxy-benzylmalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$; —OH; OH

3.4-Dimethoxy-benzylmalonsäure-amid-nitril, 3.4-Dimethoxy-benzylcyanacetamid $C_{12}H_{14}O_3N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben dem Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) und dem 3.4-Dimethoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril (S. 562) bei der Kondensation von Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) mit Cyanessigester in Gegenwart von NH_3 (PICCININI, *C.* **1904** II, 903). — Nadeln (aus Wasser). F: 173°. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Äther.

3. ***β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-isobernsteinsäure, 4.β-Dioxy-benzylmalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Kochen von 4-Oxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester (S. 520) mit Natriumäthylat (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 539). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 232°. — $Na_2C_{10}H_8O_6$. Gelb. Sehr leicht löslich in Wasser. — Das Kaliumsalz ist rot.

4. ***α.β-Dioxy-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure, β-[2-Carboxy-phenyl]-glycerinsäure*** $C_{10}H_{10}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Calciumsalz des entsprechenden Lactons $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}O\\ CH(OH)\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ (Syst. No. 2624) entsteht bei der Einw. von überschüssiger konz. Chlorkalklösung auf β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) (ZINCKE, SCHARFENBERG, *B.* **25**, 405; Z., *B.* **25**, 1168; vgl. BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **25**, 892); beim Lösen des Lactons in warmer Kalilauge erhält man das Dikaliumsalz der β-[2-Carboxy-phenyl]-glycerinsäure, das beim Ansäuern das Lacton zurückliefert (B., K.). — $Ag_2C_{10}H_8O_6$. Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser (B., K.).

5. ***6.α-Dioxy-3-methyl-phenylmalonsäure, 6-Oxy-3-methyl-phenyltartronsäure*** $C_{10}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus „Alloxan-p-kresol" $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(OH)<\begin{matrix}CO\cdot NH\\ CO\cdot NH\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 3638) durch Verseifung mit überschüssigem Alkali in der Wärme (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72). — Das Kaliumsalz bildet eine alkalisch reagierende, schwach gelbliche Krystallmasse.

$HO\cdot C(CO_2H)_2$; HO—; —CH_3

4. **α.γ-Dioxy-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α.γ-Dioxy-γ-phenyl-brenzweinsäure, α'-Oxy-α-[α-oxy-benzyl]-bernsteinsäure** $C_{11}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Kochen von α-Oxy-γ-phenyl-paraconsäure-äthylester $\begin{matrix}HO\cdot CH\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CO\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2624) mit Natronlauge (W. WISLICENUS, *B.* **26**, 2147). — $Ag_2C_{11}H_{10}O_6$. Pulver.

5. **α.γ-Dioxy-α-phenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-phenyl-glutarsäure** $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_5\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinitril der $\alpha.\alpha'$-Dioxy-α-methyl-α'-phenyl-glutarsäure entsteht, wenn man die

alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton mit 4 Mol.-Gew. KCN zusammenbringt und allmählich rauchende Salzsäure (D: 1,19) hinzufließen läßt; kocht man das gefällte Dinitril mehrere Tage mit dem doppelten Vol. rauchender Salzsäure, verdunstet die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade, behandelt den Rückstand mit Soda, filtriert wiederum und säuert das Filtrat an, so werden durch Ausschütteln mit Äther die Lactonsäuren $C_6H_5\cdot C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot OH$ (O———CO) und $C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$ (CO———O) (Syst. No. 2624) gewonnen; aus jeder der beiden Lactonsäuren wird durch Verseifen mit Alkali und vorsichtiges Ansäuern die freie α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-phenyl-glutarsäure erhalten (CARLSON, *B.* **25**, 2728, 2730). — Nädelchen (aus Äther). F: 168°. — Geht beim Erhitzen auf 170° in ein Gemisch der beiden strukturisomeren Lactonsäuren über. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_6$.

6. 5.1²-Dioxy-1-isopropyl-benzol-di-[α-propionsäure]-(2.4) („Dishydroxyisophotosantonsäure") $C_{15}H_{20}O_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, VENDITTI, *G.* **32** I, 289, 294. — *B.* Bei der Einw. von ca. 50 ccm einer 2,5%igen Kaliumpermanganatlösung auf eine Lösung von 3 g Isophotosantonsäure $(HO\cdot CH_2)(CH_3)CH\cdot C{<}{}^{CH\text{———}CH(OH)}_{C[CH(CH_3)(CHO)]:CH}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1429) in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 30 ccm Schwefelsäure (F., V., *G.* **32** I, 318). — Prismen (aus Essigester). F: 283—284°. Läßt sich im CO_2-Strom unzersetzt sublimieren. Löslich in warmem Essigester, Alkohol, Benzol, $CHCl_3$; löslich in Alkalien, unlöslich in kalter Natriumcarbonatlösung. $[\alpha]_D^{28}$: +32,71° (in Chloroform; c = 0,6952). — Gibt mit Acetanhydrid + Acetylchlorid ein Monoacetat (s. u.). — $BaC_{15}H_{18}O_6$. Weißes Pulver.

(Formel: $CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot OH$ / HO-Benzolring-$CH(CH_3)\cdot CO_2H$ / $CH_3\cdot CH\cdot CO_2H$)

5-Oxy-1²-acetoxy-1-isopropyl-benzol-di-[α-propionsäure]-(2.4) $C_{17}H_{22}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)CH(CH_3)\cdot C_6H_2(OH)[CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5.1²-Dioxy-1-isopropyl-benzol-di-[α-propionsäure]-(2.4), gelöst in Acetanhydrid, mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (F., V., *G.* **32** I, 321). — Prismen (aus Essigester). F: 251°. Löslich in Alkohol und Essigester, noch besser in Chloroform. $[\alpha]_D^{23}$: +58,13° (in Chloroform; c = 1,0112).

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_6$.

1. *2.4-Dioxy-phenylmaleinsäure* $C_{10}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Umbelliferon-carbonsäure-(4) HO·C_6H_3<$^{C(CO_2H):CH}_{O\text{———}CO}$ (Syst. No. 2624) mit Barytwasser (v. PECHMANN, GRAEGER, *B.* **34**, 384). — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt bei 187° bis 188° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser. Die rote Lösung in Alkalien wird schnell gelb und nimmt beim Stehen grüne Fluorescenz an. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung gelbrot.

2. *2.4-Dioxy-benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

Dinitril $C_{10}H_6O_2N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus Resorcylaldehyd (Bd. VIII, S. 241) und Malonitril in Alkohol bei Gegenwart von etwas Soda (WALTER, *B.* **35**, 1320). — Gelbbrauner Niederschlag. Schmilzt noch nicht bei 300°. Löslich in siedendem Wasser mit Orangefarbe und grüner Fluorescenz, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, unlöslich in Benzol. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert stark grün. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe und schwacher blauer Fluorescenz.

3. *2.5-Dioxy-benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

2.5-Dimethoxy-benzalmalonsäure $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Erwärmen von 4 g 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 245) mit 3 g Malonsäure und 1,5 ccm Eisessig auf dem Wasserbade (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2355). — Gelbe, grün fluorescierende Prismen (aus Aceton). F: 188° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin, löslich in Aceton, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in verd. Natronlauge ist farblos und fluoresciert blau. Die gelbe alkoh. Lösung fluoresciert im Tageslicht blau und wird mit Alkalien farblos bei violetter Fluorescenz.

4. *3.4-Dioxy-benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$.

4-Oxy-3-methoxy-benzalmalonsäure, Vanillalmalonsäure $C_{11}H_{10}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Diäthylesters (S. 562)

mit 20%iger Natronlauge (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4482). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 212°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther und Wasser, leichter löslich in der Wärme, unlöslich in kaltem Chloroform und Ligroin.

3.4-Dibenzoyloxy-benzalmalonsäure $C_{24}H_{16}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von 3 g 3.4-Dibenzoyloxy-benzaldehyd (Bd. IX, S. 155) mit 1 g Malonsäure und 2 g Eisessig (HAYDUCK, *B.* **36**, 2935). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200—201° (Zers.). — Beim Erhitzen auf 210° entsteht Dibenzoylkaffeesäure (S. 438).

4-Oxy-3-methoxy-benzalmalonsäure-diäthylester, Vanillalmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 10 g Vanillin und 11 g Malonester in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin bei 85—90° (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4481). — Krystalle (aus absol. Alkohol oder Eisessig). F: 110°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, leicht in warmem Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Gibt bei der Verseifung mit 20%iger Natronlauge Vanillalmalonsäure (S. 561).

3.4-Dimethoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, Veratralcyanessigsäure-äthylester, 3.4-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) und dem 3.4-Dimethoxy-benzylcyanacetamid (S. 560) bei der Kondensation von Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) mit Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak (PICCININI, *C.* **1904 II**, 903). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 156°; fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform.

3.4-Dioxy-benzalmalonsäure-amid-nitril, 3.4-Dioxy-α-cyan-zimtsäure-amid $C_{10}H_8O_3N_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben dem Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-[3.4-dioxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) bei der Kondensation des Protocatechualdehyds (Bd. VIII, S. 246) mit Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak (PICCININI, *C.* **1904 II**, 903). Aus Protocatechualdehyd und Cyanacetamid in Gegenwart von Ammoniak (P.). — Gelbe Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 232° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Färbt sich mit Alkalien rot. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ grün. — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung.

4-Oxy-3-methoxy-benzalmalonsäure-amid-nitril, Vanillalcyanacetamid, 4-Oxy-3-methoxy-α-cyan-zimtsäure-amid $C_{11}H_{10}O_3N_2 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben dem Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins bei der Kondensation von Vanillin (Bd. VIII, S. 247) mit Cyanessigester oder mit Cyanacetamid in Gegenwart von Ammoniak (PICCININI, *C.* **1904 II**, 902). — Gelbe Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 210—210,5°. — Entwickelt mit Kalkwasser bereits in der Kälte NH_3. Zersetzt sich beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in Vanillin und Malonsäure.

eso-Brom-3.4-dimethoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, eso-Brom-3.4-dimethoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester $C_{14}H_{14}O_4NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2Br \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzalmalonsäure-äthylester-nitril (s. o.) bei 10-tägiger Einw. von Brom in Chloroformlösung (PICCININI, *C.* **1905 II**, 622). — Hellgelbe Blättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 154°. Löslich in wenig Alkohol, Benzol, Aceton, fast unlöslich in Äther und Wasser; löslich in siedenden Alkalilösungen. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Natronlauge, zum Teil unter Zersetzung, Bromveratrumaldehyd vom Schmelzpunkt 151° (Bd. VIII, S. 260).

eso-Brom-3.4-dioxy-benzalmalonsäure-amid-nitril, eso-Brom-3.4-dioxy-α-cyan-zimtsäure-amid $C_{10}H_7O_3N_2Br = (HO)_2C_6H_2Br \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 0,5 g 3.4-Dioxy-benzalmalonsäure-amid-nitril (s. o.) bei 6-tägiger Einw. von 7 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform [5,86 g Brom in 100 ccm Chloroform] (PICCININI, *C.* **1905 II**, 623). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol); bräunt sich an der Luft. Zersetzt sich bei 230—235°. Schmilzt gegen 260°. Spaltet sich mit Alkalien.

eso-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzalmalonsäure-amid-nitril, eso-Brom-4-oxy-3-methoxy-α-cyan-zimtsäure-amid $C_{11}H_9O_3N_2Br = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_2Br \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzalmalonsäure-amid-nitril (s. o.) bei mehrtägiger Einw. von Brom in Chloroform oder Eisessig (PICCININI, *C.* **1905 II**, 622). — Gelbe Blättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 234—235° (Zers.). Löslich in warmer Essigsäure und in absol. Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser. — Zersetzt sich mit siedenden verdünnten Alkalien. Liefert mit Chromsäure in Eisessig bei 95—100° ein Bromvanillin.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_6$.

1. ***γ-[3.4-Dioxy-phenyl]-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, γ-[3.4-Dioxy-phenyl]-itaconsäure, 3.4-Dioxy-benzalbernsteinsäure*** $C_{11}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

γ-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-itaconsäure, Veratralbernsteinsäure $C_{13}H_{14}O_6$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben $\alpha.\delta$-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-fulgensäure durch Erhitzen von Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) mit Bernsteinsäurediäthylester und Natriumäthylat in absol. Äther; die hierbei erhaltenen Natriumsalze der beiden Säuren führt man durch Kochen mit Barytwasser in die entsprechenden Bariumsalze über, zerlegt diese und kocht das dabei erhaltene Säuregemisch mit Wasser aus, wobei die Veratralbernsteinsäure in Lösung geht (STOBBE, LEUNER, *A.* **380**, 77). — Haarförmige Krystalle (aus Wasser oder Chloroform). F: 175°. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid Veratralbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2554). — $BaC_{13}H_{12}O_6$.

2. ***a-Oxy-γ-[4-oxy-phenyl]-β-propylen-a.β-dicarbonsäure, a-Oxy-γ-[4-oxy-phenyl]-itaconsäure, a′-Oxy-a-[4-oxy-benzal]-bernsteinsäure, 4-Oxy-benzaläpfelsäure*** $C_{11}H_{10}O_6$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

α-Oxy-γ-[4-methoxy-phenyl]-itaconsäure, Anisaläpfelsäure $C_{12}H_{12}O_6$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Anisal-lävulinsäure (Syst. No. 1413) durch Einw. von Jod und Natronlauge (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 186). — Nadeln (aus wenig Methylalkohol + überschüssigem, heißem Toluol), die von 165° ab sintern und sich bei 177° zersetzen. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Essigester, sehr wenig in Benzol, löslich in Wasser.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{24}O_6$.

1. ***Dioxy-a-dicamphylsäure*** $C_{18}H_{24}O_6$ = $(HO)_2C_{16}H_{20}(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von α-Dicamphylsäure (Bd. IX, S. 912) in sodaalkal. Lösung mit $KMnO_4$ (PERKIN, *Soc.* **83**, 864). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Erweicht bei ca. 245°, schmilzt bei 255—257° unter Zersetzung. Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser. — $Ag_2C_{18}H_{22}O_6$. Amorph.

Diacetat $C_{22}H_{28}O_8$ = $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{16}H_{20}(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen der Dioxy-α-dicamphylsäure mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **83**, 865). — Sechsseitige Platten. F: 174° bis 175°.

2. ***„Tetrahydrodicampherylsäure"*** $C_{18}H_{24}O_6$ = $(HO)_2C_{16}H_{20}(CO_2H)_2$. *B.* Durch Reduktion von „Dicampherylsäure" (Syst. No. 1357) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* **75**, 184). — Vierseitige Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 297—298° (Gasentwicklung). Schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigsäure und siedendem Wasser. — $Ag_2C_{18}H_{22}O_6$. Krystalle.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_6$.

1. ***δ-Methyl-a-[3.4-dioxy-phenyl]-a.γ-pentadien-β.γ-dicarbonsäure, Isopropyliden-[3.4-dioxy-benzyliden]-bernsteinsäure, a.a-Dimethyl-δ-[3.4-dioxy-phenyl]-fulgensäure*** $C_{14}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_3(OH)_2 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$ (Benzolring mit OH in 3- und 4-Stellung)

Isopropyliden-veratryliden-bernsteinsäure, $\alpha.\alpha$-Dimethyl-δ-[3.4-dimethoxy-phenyl]-fulgensäure $C_{16}H_{18}O_6$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255), Teraconsäurediäthylester (Bd. II, S. 786) und Natriumäthylat (STOBBE, LENZNER, *A.* **380**, 30). — Körnige Aggregate (aus Wasser). Schmilzt bei 194,5° unter Zersetzung nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol und Äther. — Liefert mit Acetylchlorid das entsprechende Fulgid neben einer dunkelgelben krystallinischen Verbindung vom Schmelzpunkt 177°.

2. ***2.4- oder 4.6-Dioxy-benzol-dicrotonsäure-(1.3), Resorcin-di-crotonsäure-(2.4 oder 4.6)*** $C_{14}H_{14}O_6$ = $(HO)_2C_6H_2[C(CH_3):CH \cdot CO_2H]_2$. *B.* Das entsprechende Dilacton (s. nebenstehende Formeln) (Syst. No. 2766) entsteht neben 7-Oxy-4-methyl-cumarin bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin und reichlich 2 Mol.-Gew. Acetessigester in konz. Schwefelsäure; man fällt mit Wasser, kocht mit wenig Alkohol aus und krystallisiert aus viel

Formeln: C(CH₃):CH / ·O—CO / ·C(CH₃):CH / O——CO (Benzolring) bezw. HC:C(CH₃)·(Benzolring)·C(CH₃):CH / OC——O·(Benzolring)·O——CO

siedendem Alkohol um; man löst das Lacton in Kalilauge und erhält durch Ansäuern der alkal. Lösung die freie Säure (HANTZSCH, ZÜRCHER, *B.* **20**, 1329). — Pulver. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Geht schon an der Luft allmählich in das Dilacton über, bei 140° geschieht dies sofort und vollständig. — Der grünblaue Niederschlag des Kupfersalzes löst sich in heißer Essigsäure; beim Erkalten krystallisiert die freie Säure aus.

2. 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)
$C_{15}H_{16}O_6 = (HO)(CH_3)C\langle{}^{CH_2 \text{———————} C(OH)}_{CH(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)}\rangle C\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = (HO)(CH_3)C\langle{}^{CH_2 \text{———————} C(OH)}_{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)}\rangle C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Als Diastereoisomere dieser Struktur sind die α_1-Form, α_2-Form und α_3-Form des sog. „Benzalbisacetessigesters" (Syst. No. 1456) aufzufassen.

h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_8O_6$.

1. *1.4-Dioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3), Hydro-α-naphthochinon-dicarbonsäure* bezw. *1.4-Dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-dicarbonsäure-(2.3)* $C_{12}H_8O_6$, s. nebenst. Formeln.

[Formeln: Naphthalinring mit OH, CO_2H, CO_2H, OH bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot CH\cdot CO_2H}_{CO\cdot CH\cdot CO_2H}$]

Diäthylester $C_{16}H_{16}O_6 = C_{10}H_6O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erwärmt $1^1/_2$ Stdn. 1 Mol.-Gew. Phthalsäurediäthylester mit einer möglichst konz. alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf dem Wasserbade, fügt 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester hinzu und erhitzt weiter bis zur Bildung eines Krystallbreies (SCHWERIN, *B.* **27**, 112). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 63°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, in Äther und CS_2. Löst sich in Natronlauge mit roter Farbe.

2. *x.x-Dioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(x.x)* $C_{12}H_8O_6 = (HO)_2C_{10}H_4(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Narceinsäure (Syst. No. 2937) auf 190—200°, neben Dimethylamin und CO_2; aus dem Schmelzungsrückstand erhält man die Säure in Nadeln durch Sublimation (CLAUS, MEIXNER, *J. pr.* [2] **37**, 5). — F: 162°. Schwer löslich in Alkohol und in heißem Wasser, leicht in Äther und $CHCl_3$. — Wird von HI und rotem Phosphor zu Naphthalindicarbonsäure-(x.x) (Bd. IX, S. 921) reduziert. — $NaC_{12}H_7O_6 + 5^1/_2 H_2O$. Nadeln. — $Na_2C_{12}H_6O_6 + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_{12}H_6O_6$. Pulveriger Niederschlag. — $BaC_{12}H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_6$.

1. *[3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-malonsäure* $C_{13}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Naphthalinring mit $CH(CO_2H)_2$, OH, OH]

[4-Oxy-3-methoxy-naphthyl-(1)]-malonsäure-methylester-nitril, [4-Oxy-3-methoxy-naphthyl-(1)]-cyanessigsäure-methylester $C_{15}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot O)(HO)C_{10}H_5\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CO \text{———————} C\cdot O\cdot CH_3}_{C[:C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3]\cdot CH}$ (Syst. No. 1458) in siedendem Eisessig durch Zinkstaub (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1130). — Stäbchen, die sich durch Oxydation rotbraun färben. F: 128°. Löslich außer in Petroläther und Wasser. Die Lösung in Alkalien ist braunrot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Stehen in Rotbraun übergeht.

[3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-malonsäure-ureid-nitril, N-[(3.4-Dioxy-naphthyl-(1))-cyanacetyl]-harnstoff $C_{14}H_{11}O_4N_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_6H_4\langle{}^{CO \text{———————} C\cdot OH}_{C[:C(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO \text{———————} CO}_{C[CH(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]:CH}$ (Syst. No. 1458) mit Zinkstaub in Eisessig (SACHS,

Berthold, Zaar, *C.* **1907** I, 1129). — Besenförmige Krystalle (aus Essigsäure). Schmilzt bei 223° unter Zersetzung. Löslich in heißem Aceton und Alkohol, sonst schwer löslich oder unlöslich.

2. ***[1.4-Dioxy-naphthyl-(2)]-malonsäure*** $C_{13}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

OH, -CH(CO_2H)$_2$, OH

[3-Brom-1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-malonsäure-diäthylester $C_{17}H_{17}O_6Br$ = $(HO)_2C_{10}H_4Br \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (Syst. No. 1358) mit Zinkstaub in Eisessig oder in saurer alkoh. Lösung (Liebermann, Lanser, *B.* **34**, 1553). — Nädelchen. F: 130° (Zers.).

3. **2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-essigsäure, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenylessigsäure** $C_{14}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das entsprechende Lacton

HO OH, HO-⟨⟩-CH-⟨⟩-OH, CO_2H

$(HO)_2C_6H_3 \cdot CH \cdot$⟨⟩$\cdot$OH, OC—O (Syst. No. 2556) entsteht beim Erhitzen von 100 g Resorcin mit 50 g Chloralhydrat und 20 g $KHSO_4$ in 1 l Wasser auf dem Wasserbade; aus dem Lacton erhält man das Barium- bezw. Zinksalz durch Kochen mit Bariumcarbonat bezw. Zinkcarbonat + Wasser (Hewitt, Pope, *Soc.* **69**, 1266; **71**, 1084; vgl. Causse, *Bl.* [3] **3**, 861; *A. ch.* [7] **1**, 107). Die freie Säure entsteht beim Erwärmen von wäßr. Glyoxylsäurelösung mit Resorcin auf dem Wasserbade (C., *Bl.* [3] **3**, 864; *A. ch.* [7] **1**, 111). — Krystalle (aus Äther). Unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, löslich in Alkohol, Äther (C., *Bl.* [3] **3**, 862; *A. ch.* [7] **1**, 108, 111). — $Ba(C_{14}H_{11}O_6)_2$. Beim Ansäuern der Lösung des Salzes entsteht in der Kälte kein Niederschlag, in der Wärme wird das Lacton ausgeschieden (H., P., *Soc.* **69**, 1268). — $Zn(C_{14}H_{11}O_6)_2$ (H., P., *Soc.* **71**, 1089).

4. **4.6.4'.6'-Tetraoxy-2.2'-dimethyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, Bis-[4.6-dioxy-2-methyl-phenyl]-essigsäure, 4.6.4'.6'-Tetraoxy-2.2'-dimethyl-diphenylessigsäure** $C_{16}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von 2 Tln. Chloralhydrat mit 3 Tln. Orcin in Gegenwart von 2 Tln. Kaliumdisulfat und 12 Tln. Wasser bei 100° (Hewitt, Dixon, *Soc.* **73**, 399; vgl. Michael, Ryder, *Am.* **9**, 135). — Prismen (aus Aceton + Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, CS_2, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroläther (H., D.). — Geht beim Erhitzen auf 150° im Leuchtgasstrom in das entsprechende Lacton (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2556) über (H., D.).

CH_3 CH_3, HO-⟨⟩-CH-⟨⟩-OH, HO CO_2H OH

CH_3, $(HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CH \cdot$⟨⟩$\cdot$OH, OC—O

Dibenzoat $C_{30}H_{24}O_8$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2(HO)_2C_{13}H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Tribenzoat des Lactons (Syst. No. 2556) durch Stehen unter Alkohol und Fällen aus der Lösung mit Wasser (Hewitt, Dixon, *Soc.* **73**, 401). — F: 204° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol nnd Eisessig.

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_6$.

1. ***4.4'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.4'-Dioxy-diphensäure*** $C_{14}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 10 g salzsaure 4.4'-Diamino-diphensäure in 80 ccm Wasser, versetzt mit 18 ccm konz. Salzsäure, fügt unter Kühlung 20,1 ccm einer 20%igen $NaNO_2$-Lösung hinzu und erhitzt dann auf dem Wasserbade (Schmidt, Schall, *B.* **38**, 3772). — Hellgelbe Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 125—135° wasserfrei. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 272—273° unter Gasentwicklung, krystallwasserfrei bei 278—280° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol,

HO_2C CO_2H, HO-⟨⟩-⟨⟩-OH

Äther und heißem Wasser, löslich in Benzol und Chloroform. Die Lösungen in Alkalilaugen und Ammoniak sind rot gefärbt. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen braunrot; diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Alkalien blauviolett. — $Ag_2C_{14}H_8O_6$. Fleischfarbener Niederschlag. — $BaC_{14}H_8O_6$. Kupferrote Krystallmasse.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_8$ = $HO_2C\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der 4.4'-Dioxy-diphensäure mit Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, SCHALL, *B.* **38**, 3773). — Nadeln. F: 222—223° (Zers.).

2. ***4.4'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')*** $C_{14}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') durch Überführung in die Tetrazoverbindung und Verkochen der letzteren (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2577). — F: 302—305°. Gut löslich in Äther und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

[Formel: HO_2C, CO_2H; HO–C_6H_3–C_6H_3–OH]

3. ***4.4'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x)*** $C_{14}H_{10}O_6$ = $(HO)_2C_{12}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Man schüttelt 223 g der Dinatriumverbindung des 4.4'-Dioxy-diphenyls mit 200 g flüssiger Kohlensäure im Autoklaven und erhitzt dann 9 Stdn. lang auf 200° (SCHMITT, KRETZSCHMAR, *B.* **20**, 2703). — Nadeln. Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 131°. 1 l Wasser löst bei 15° 0,052 g Säure. Fast unlöslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird in Gegenwart von Wasser durch $FeCl_3$ blau violett gefärbt. Das Natriumsalz wird dadurch tiefblau gefärbt, und zugleich entstehen indigoblaue Flocken.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_6$.

1. ***4.4'-Dioxy-diphenylmethan-a.a-dicarbonsäure, Bis-[4-oxy-phenyl]-malonsäure, 4.4'-Dioxy-diphenylmalonsäure*** $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO\cdot C_6H_4)_2C(CO_2H)_2$.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-malonsäure-dimethylester $C_{19}H_{20}O_6$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisol und Mesoxalsäure-dimethylester (Bd. III, S. 768) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben 4-Methoxy-phenyltartronsäure-dimethylester (S. 558) (GUYOT, ESTÉVA, *C. r.* **148**, 720). — Blättchen. F: 90°.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-malonsäure-dimethylester $C_{21}H_{24}O_6$ = $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phenetol und Mesoxalsäure-dimethylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben 4-Äthoxy-phenyltartronsäure-dimethylester (S. 558) (G., E., *C. r.* **148**, 720). — Blättchen. F: 118°.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{21}H_{24}O_6$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Anisol und Mesoxalsäure-diäthylester (Bd. III S. 769) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (G., E., *C. r.* **148**, 720). — Blättchen. F: 72°.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{23}H_{28}O_6$ = $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenetol und Mesoxalsäure-diäthylester in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (G., E., *C. r.* **148**, 720). — Blättchen. F: 92,5°.

2. ***x.x'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4')*** $C_{15}H_{12}O_6$ = $CH_2[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus der diazotierten x.x'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4') (Syst. No. 1908) mit Kupferpulver (LIMPRICHT, *A.* **309**, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $Ba(C_{15}H_{11}O_6)_2 + H_2O$. Tafeln (aus verd. Alkohol).

3. ***4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3'), 5.5'-Methylen-di-salicylsäure***[1] $C_{15}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. Salicylsäure mit 1—1,5 Tln. 30—40%iger wäßr. Formaldehydlösung in Gegenwart von Salzsäure im Wasserbade (GEIGY & Co., D. R. P. 49970; *Frdl.* **2**, 50; MADSEN, *Ar.* **245**, 44). — Wetzsteinförmige Krystalle (aus Aceton + Benzol). Schmilzt bei 238° (Zers.) (G. & Co.), bei 242° (Zers.) (KAHL, *B.* **31**, 148), bei 243—244° (M.). Sehr wenig löslich in Wasser, Chloroform, Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Aceton (M.). Beginnt bei 180°, CO_2 abzuspalten, und färbt sich dabei rot; geht bei weiterem Erhitzen bis auf 310° unter Entwicklung eines phenolartigen Geruches in einen in Alkalien und den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper über (M.). — Wird von Nitrosylschwefelsäure in 3-[4-Oxy-3-carboxy-benzal]-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $O:C_6H_3(CO_2H):CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1459) übergeführt (K.). Beim Eintragen eines Gemisches von 2 Tln.

[Formel: HO_2C, CO_2H; HO–C_6H_3–CH_2–C_6H_3–OH]

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

5.5'-Methylen-di-salicylsäure und 1 Tl. Salicylsäure in eine Lösung von 1 Tl. $NaNO_2$ in 13 Tln. konz. Schwefelsäure entsteht Aurintricarbonsäure (Syst. No. 1500) (CARO, *B.* **25**, 941). Analoge Produkte werden mit β-Resorcylsäure, Gallussäure sowie mit Phenol erhalten (C.).

4. ***6.6'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')*** $C_{15}H_{12}O_6 = CH_2[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 100 g 4-Oxy-benzoesäure, 500 g verd. Salzsäure und 75 g 40%igem Formaldehyd auf dem Wasserbade (EPSTEIN, *J. pr.* [2] **81** [1910], 89). — Pulver (aus Wasser). Bräunt sich beim Erhitzen und zersetzt sich schließlich unter Verkohlung. Löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther. Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade Xanthen-dicarbonsäure-(2.7)-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 2634). — $CuC_{15}H_{10}O_6 + 3H_2O$. Hellgrünes Pulver.

Diacetat $C_{19}H_{16}O_8 = CH_2[C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen der Säure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (E., *J. pr.* [2] **81**, 91). — Amorph. Löslich in Alkohol und Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen.

3. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_6$.

1. ***a.a'-Dioxy-dibenzyl-a.a'-dicarbonsäure, a.a'-Dioxy-a.a'-diphenyl-bernsteinsäure, Diphenylweinsäure, Hydrobenzoin-a.a'-dicarbonsäure*** $C_{16}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$.

Diamid $C_{16}H_{16}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei mehrwöchigem Stehen des Dinitrils mit Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt worden ist (BURTON, *B.* **16**, 2232). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 150°, erweicht bei weiterem Erhitzen und ist bei 230° vollständig geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Soda, kaum löslich in Äther, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit HBr, aber nicht mit HCl. Wird von Alkalien zersetzt. — $C_{16}H_{16}O_4N_2 + HBr$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 185°.

Mononitril $C_{16}H_{13}O_4N = HO_2C\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CN$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. VII, S. 756.

Dinitril, Benzil-bis-cyanhydrin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = NC\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CN$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Benzil (Bd. VII, S. 747) in siedendem Alkohol mit fast wasserfreier Blausäure (ZININ, *A.* **34**, 189). — *Darst.* Man übergießt KCN mit einer äther. Benzillösung und läßt unter guter Kühlung 2 Mol.-Gew. konz. Salzsäure zutropfen; dann fügt man Wasser hinzu, schüttelt um, verdunstet die abgehobene Ätherlösung und kocht den Rückstand wiederholt mit Benzol aus (JACOBY, *B.* **19**, 1519). — Tafeln (aus Äther). Schmilzt bei 132°, dabei in Benzil und HCN zerfallend (JAC.). Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Äther und Ligroin (JAC.). — Wird durch Alkohol schon in der Kälte in HCN und Benzil gespalten (JAC.). Auch beim Erhitzen mit Salpetersäure oder NH_3 wird Benzil zurückgebildet (Z.). Bleibt beim Kochen mit Wasser oder konz. Salzsäure unverändert (Z.). Alkoholische Silbernitratlösung bildet AgCN und Benzil (Z.). Mit HBr, gelöst in Eisessig, entsteht Diphenylweinsäurediamid (s. o.) (BURTON, *B.* **16**, 2232). Gibt beim Stehen mit konz. Schwefelsäure Diphenylacetamid (Bd. IX, S. 674) (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 685).

Diacetat des Dinitrils, a.a'-Diacetoxy-a.a'-diphenyl-bernsteinsäure-dinitril $C_{20}H_{16}O_4N_2 = NC\cdot C(C_6H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 7 g Benzil-bis-cyanhydrin, 15 g Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen H_2SO_4 beim Stehen (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 685). — Platten oder Nadeln (aus Eisessig). F: 242° (Zers.).

2. ***a.a'-Dioxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2'), Hydrobenzoin-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{16}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Eine Lösung des Kaliumsalzes entsteht beim Erwärmen von Dihydrodiphthalyl $\left[C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>O\right]_2$ (Syst. No. 2768) mit Kalilauge (HASSELBACH, *A.* **243**, 266). — Die freie Säure ist nicht erhältlich. Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit Essigsäure, so entsteht Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{12}O_5$ [1]) (Syst. No. 1344). Beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure entsteht Dihydrodiphthalyl neben einem in Soda löslichen Körper. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_6$. Niederschlag.

3. ***a.a'-Dioxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4'), Hydrobenzoin-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{16}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkal. Lösung von Benzoin-dicarbonsäure-(4.4') (Syst. No. 1459) mit Natriumamalgam

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen RUGGLI, MEYER (*Helv. chim. Acta* **5**, 34; *C.* **1922** I, 1036) nach, daß die von HASSELBACH (*A.* **243**, 267) als „Dehydrodioxydibenzyldiorthocarbonsäure" beschriebene Verbindung $C_{16}H_{12}O_5$ mit Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2') identisch ist.

(OPPENHEIMER, *B.* **19**, 1817). — Ziemlich löslich in Wasser. Unschmelzbar. Nicht sublimierbar. — Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt beim Erhitzen mit HI auf 140° in CO_2 und Dibenzyl.

4. ***4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')*** $C_{16}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes des 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyls (Bd. VI, S. 1009) mit flüssiger Kohlensäure auf 160° unter Druck (DENINGER, *B.* **21**, 1640). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,3) entsteht x.x-Dinitro-4.4'-dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl.

[Formel: HO_2C, CO_2H; HO–C_6H_2–C_6H_2–OH; CH_3, CH_3]

Diacetat $C_{20}H_{18}O_8 = HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von 4.4'-Dioxy-5.5'dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') mit Essigsäureanhydrid (DENINGER, *B.* **21**, 1640). — Nadeln. Zersetzt sich bei 163°, ohne zu schmelzen. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

4. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_6$.

1. ***α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_6 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen von 50 g Anhydroacetonbenzil (Bd. VIII, S. 201), gelöst in 350 g Eisessig, mit 75 g CrO_3 in Eisessig in der Kälte (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 133). — Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 120° unter Zersetzung. — Zerfällt, im Vakuum auf 105° erhitzt, in CO_2 und α-Oxy-α.β-diphenyl-vinylessigsäure (S. 362). Beim Kochen mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure entsteht Desylessigsäure (Syst. No. 1299). — $Ag_2C_{17}H_{14}O_6$. Niederschlag.

2. ***4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')*** $C_{17}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 220) mit 1 Tl. 40%iger Formaldehydlösung und 8 Tln. konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (KAHL, *B.* **31**, 149; vgl. GEIGY & Co., D. R. P. 49970; *Frdl.* **2**, 50). — Prismen (aus Alkohol und Eisessig). F: 276—277° (Zers.) (K.). In Alkohol, Äther und Essigsäure weniger löslich als 5.5'-Methylen-di-salicylsäure (S. 566) (K.).

[Formel: HO_2C, CO_2H; HO–C_6H_2–CH_2–C_6H_2–OH; CH_3, CH_3]

5. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_6$.

1. ***α.δ-Bis-[2-oxy-phenyl]-butan-β.γ-dicarbonsäure, α.α'-Bis-[2-oxy-benzyl]-bernsteinsäure*** $C_{18}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form und 2-Oxy-hydrozimtsäure (S. 241) beim Kochen von Cumarin (Syst. No. 2464) mit Zinkstaub und verd. Natronlauge (FRIES, FICKEWIRTH, *A.* **362**, 37). — Tafeln (aus Aceton), Krystallaceton enthaltend. F: 280—282°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, sehr wenig in Benzol, Chloroform, Äther, Benzin. — Liefert beim Erhitzen in Eisessig das Lacton $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH-HC-CH_2}_{O-CO\quad OC-O}\rangle C_6H_4$ vom Schmelzpunkt 284° (Syst. No. 2768).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. — Prismen (aus Aceton), Krystallaceton enthaltend. Schmilzt bei 158° unter Übergang in das Lacton $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot CH-HC-CH_2}_{O-CO\quad OC-O}\rangle C_6H_4$ vom Schmelzpunkt 256° (Syst. No. 2768) (FR., FI., *A.* **363**, 39).

2. ***β.γ-Dioxy-α.δ-diphenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α.α'-Dioxy-α.α'-dibenzyl-bernsteinsäure, Dibenzylweinsäure*** $C_{18}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion des Natriumsalzes der γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure (Syst. No. 1417) in Wasser mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 (ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 3123). — Krystalle (aus Chloroform). F: 212°. — $KC_{18}H_{17}O_6$.

3. ***α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, β.α'-Dioxy-α-methyl-β.α'-diphenyl-glutarsäure*** $C_{18}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

B. Aus β-Methyl-anhydroacetonbenzil (Bd. VIII, S. 203) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 292). Aus der Verbindung $C_6H_5\cdot C\cdot CO\cdot CH_3$ | >O | $C_6H_5\cdot C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2619) durch KBrO (J., M., *Soc.* **83**, 297). — Prismen (aus Äther). F: 176° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, sehr wenig in Benzol. — Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot CO$ | $C_6H_5\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3$ (Syst. No. 2468). Liefert beim Erhitzen im Vakuum die Verbindung $C_{17}H_{14}O_2$ (s. u.). — $Ag_2C_{18}H_{16}O_6$.

Verbindung $C_{17}H_{14}O_2$. *B.* Aus β.α'-Dioxy-α-methyl-β.α'-diphenyl-glutarsäure (S. 568) durch Destillation im Vakuum (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 293). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°.

6. **α.ε-Dioxy-α.ε-diphenyl-pentan-β.γ-dicarbonsäure** $C_{19}H_{20}O_6$ = $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Lacton $C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH\cdot C_6H_5$ (mit O——CO und OC——O Brücken) (Syst. No. 2768) beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Kalklösung (FITTIG, BOCK, *A.* **331**, 190). — $Ag_2C_{19}H_{18}O_6$. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $CaC_{19}H_{18}O_6$. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $BaC_{19}H_{18}O_6$. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_6$.

1. ***3'.4'-Dioxy-stilben-2.α-dicarbonsäure, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Dioxy-α-[2-carboxy-phenyl]-zimtsäure*** $C_{16}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$(HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[2-carboxy-phenyl]-zimtsäure $C_{18}H_{15}O_8N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus homophthalsaurem Natrium (Bd. IX, S. 857) und 2-Nitro-veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 261) in Gegenwart von Acetanhydrid (PSCHORR, *B.* **39**, 3116). — Schwach gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 259—260° (korr.).

2. ***α.α'-Dioxy-stilben-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{16}H_{12}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(OH):C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

α.α'-Bis-methylmercapto-stilben-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester $C_{20}H_{20}O_4S_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot C(S\cdot CH_3):C(S\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder **α.α'-Dimethoxy-stilben-bis-monothiocarbonsäure-(2.2')-S.S-dimethylester** $C_{20}H_{20}O_4S_2 = CH_3\cdot S\cdot OC\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CH_3):C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Dithiodiphthalyl $C_6H_4<^{CO}_{C}>S$ $S<^{CO}_{C}>C_6H_4$ (Syst. No. 2769) mit CH_3I in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2651). — Gelbe Rhomben oder sechsseitige Tafeln. F: 160—161°. Schwer löslich in heißem Methylalkohol und Äthylalkohol, besser in heißem Eisessig, leicht in $CHCl_3$. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor entstehen Dihydrodiphthalyl[1]) $C_6H_4<^{CO}_{CH}>O$ $O<^{CO}_{CH}>C_6H_4$ (Syst. No. 2768) und eine einbasische Lactonsäure $C_{16}H_{10}O_4$ (Syst. No. 2619).

3. ***9.10-Dioxy-phenanthren-dihydrid-(9.10)-dicarbonsäure-(9.10), α.α'-Dioxy-α.α'-diphenylen-bernsteinsäure, Diphenylenweinsäure*** $C_{16}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CO_2H$ / $C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CO_2H$

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von RUGGLI, MEYER, *Helv. chim. Acta* **5**, 31; *C.* **1922** I, 1036.

Diamid $C_{16}H_{14}O_4N_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CO\cdot NH_2 \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus den beiden diastereoisomeren Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrinen (s. u.) durch Verseifung mit alkoh. Salzsäure (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 693). — Krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. Krystalleisessig, das bei 110° entweicht.

Nadelförmiges Dinitril, nadelförmiges Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrin $C_{16}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CN \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CN \end{matrix}$. (Diastereoisomer mit dem blättchenförmigen Dinitril, s. u.) *B.* Beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit einem großen Überschuß 30%iger wäßr. Blausäure bei Zimmertemperatur (JAPP, MILLER, *Soc.* **51**, 32; JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 687). — Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol (J., M.), unlöslich in Chloroform (J., K.). — Läßt sich im trocknen Zustande aufbewahren, zersetzt sich aber bald an feuchter Luft und wird durch kochendes Wasser völlig zersetzt (J., M.; J., K.). Gibt beim Erwärmen auf 70° 1 Mol.-Gew. HCN ab unter Bildung eines roten Pulvers (Phenanthrenchinon-monocyanhydrin?); verliert beim Erwärmen auf 100° 2 Mol.-Gew. HCN unter Bildung von Phenanthrenchinon (J., K.). Zerfällt beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von HCN und Phenanthrenchinon (J., K.). Bei der Einw. von starker wäßr. Salzsäure können je nach den näheren Bedingungen Diphenylenweinsäurediamid (s. o.), die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4-C-CO \\ C_6H_4-C-NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3189) und die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4-C(OH)-CO \\ C_6H_4-CH-NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3239) auftreten, bei der Einw. von alkoh. Salzsäure neben diesen Verbindungen die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4-C(OH)-CO \\ C_6H_4-CH-N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3239) und 10-Amino-phenanthren-carbonsäure-(9)-äthylester (Syst. No. 1907) (J., K.).

Blättchenförmiges Dinitril, blättchenförmiges Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrin $C_{16}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CN \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CN \end{matrix}$. (Diastereoisomer mit dem nadelförmigen Dinitril, s. o.) *B.* Aus Phenanthrenchinon und wasserfreier Blausäure bei 60° (J., K., *Soc.* **87**, 689). — Sechsseitige Blättchen; scheidet sich aus heißem Benzol in Prismen aus. Zersetzt sich oberhalb 160—170° unter Übergang in Phenanthrenchinon. — Wird von Wasser zersetzt. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von HCN und Phenanthrenchinon. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° geringe Mengen der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CO \\ C_6H_4\cdot C\cdot NH \end{matrix}$ und der Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CO \\ C_6H_4\cdot CH-NH \end{matrix}$ und viel harzige Produkte.

Diacetat des nadelförmigen Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrins $C_{20}H_{14}O_4N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_8(CN)_2$. *B.* Aus dem nadelförmigen Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrin (s. o.), Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (J., K., *Soc.* **87**, 688). — Nadeln (aus Eisessig). F: 255—256° (Zers.).

Diacetat des blättchenförmigen Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrins $C_{20}H_{14}O_4N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_8(CN)_2$. *B.* Aus dem blättchenförmigen Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrin (s. o.) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (J., K., *Soc.* **87**, 690). — Nadeln (aus Eisessig). F: 235—237° (Zers.).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_6$.

1. ***Dimere Cumarsäure, Dicumarsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei 14-tägiger Einw. des Lichtes auf o-Cumarsäure (S. 288) (STRÖM, *B.* **37**, 1384). — Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmilzt noch nicht bei 275°. — Spaltet sich bei höherer Temp. in Cumarin und einen in Blättern sublimierenden Körper. Gibt beim Kochen mit Eisessig das entsprechende Dicumarin $C_{18}H_{12}O_4$ (Syst. No. 2769).

Dimethyläthersäure $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Bei 14-tägigem Liegen einer dünnen Schicht von Methyläthercumarsäure im zerstreuten Tageslicht (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] **51**, 323). — Krystallpulver F: 260—262°. In Eisessig schwerer löslich als Methyläthercumarsäure.

Diäthyläthersäure $C_{22}H_{24}O_6 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Analog der dimeren Cumarsäure. — F: 273—274° (ST., *B.* **37**, 1385).

Dipropyläthersäure $C_{24}H_{28}O_6 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Analog der dimeren Cumarsäure. — F: 254° (St., *B.* **37**, 1385).

Diisopropyläthersäure $C_{24}H_{28}O_6 = [(CH_3)_2CH \cdot O \cdot C_6H_4]_2C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Analog der dimeren Cumarsäure. — F: 264° (St., *B.* **37**, 1385).

Diallyläthersäure $C_{24}H_{24}O_6 = (CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Analog der dimeren Cumarsäure. — F: 236° (St., *B.* **37**, 1385).

2. ***2.4-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), p.p′-Dioxy-α-truxillsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = \begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot CH \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot HC \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Man trägt das Natriumsalz der α-Truxillsäure-p.p′-disulfonsäure $\begin{matrix} HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot CH \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot HC \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \end{matrix}$ (Syst. No. 1586) in 4—5 Tle. schmelzenden Kalis ein und erhitzt nur bis zum Hellgelbwerden und Aufhören des Schäumens (Liebermann, Bergami, *B.* **22**, 783). Aus p.p′-Diamino-α-truxillsäure (Syst. No. 1908) durch Ersatz von NH_2 durch OH auf dem Wege der Diazotierung (Jessen, *B.* **39**, 4087). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: 273°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (L., B.). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_6$. Pulveriger Niederschlag (L., B.).

x.x′-Dinitro-p.p′-dioxy-α-truxillsäure $C_{18}H_{14}O_{10}N_2 = [HO \cdot C_6H_3(NO_2)]_2C_4H_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus p.p′-Dioxy-α-truxillsäure und konz. Salpetersäure (Jessen, *B.* **39**, 4087). — Amorph. Löslich in viel heißem Alkohol.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_{10}N_2 = [HO \cdot C_6H_3(NO_2)]_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der x.x′-Dinitro-p.p′-dioxy-α-truxillsäure (Jessen, *B.* **39**, 4088). — Nadeln. F: 294°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

3. ***x.x-Dioxy-2.4-diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), x.x-Dioxy-α-truxillsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = (HO)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Sulfat der x.x-Diamino-α-truxillsäure (erhalten aus der bei 290° schmelzenden Dinitro-α-truxillsäure, Bd. IX, S. 956) durch Ersatz von NH_2 durch OH auf dem Wege der Diazotierung (Homans, Stelzner, Sukow, *B.* **24**, 2591). — Krystallflocken (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 360°. Schwer löslich. — $CaC_{18}H_{14}O_6$ (bei 150°). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diacetat $C_{22}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{16}H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Aus x.x-Dioxy-α-truxillsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., St., Su., *B.* **24**, 2592). — Nadeln (aus Eisessig). F: 244°.

3. α.ε-Dioxy-α.ε-diphenyl-γ-amylen-β.γ-dicarbonsäure $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

B. Durch Kondensation von Itaconsäurediäthylester mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat und Ansäuern des entstandenen Produktes mit verd. Schwefelsäure werden zwei stereoisomere Dilactone $\begin{matrix} \quad\quad O\text{———}CO \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CH:C \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad CO\text{—}O \end{matrix}$ (Syst. No. 2769) von den Schmelzpunkten 161° und 234° erhalten; diese gehen beim Behandeln mit Alkalien in der Wärme in Salze der stereoisomeren α.ε-Dioxy-α.ε-diphenyl-γ-amylen-β.γ-dicarbonsäuren über. Die freien Säuren sind nicht bekannt, beim Ansäuern der Salze werden stets die entsprechenden Dilactone zurückerhalten (Fittig, Bock, *A.* **331**, 175, 177, 181).

Salze der α.ε-Dioxy-α.ε-diphenyl-γ-amylen-β.γ-dicarbonsäure aus dem Dilacton vom Schmelzpunkt 161°. — $Ag_2C_{19}H_{16}O_6$. Flockig. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $CaC_{19}H_{16}O_6$. Tafelige Krystalle. — $BaC_{19}H_{16}O_6$. Etwas löslich in heißem Alkohol, und in heißem Wasser.

Salze der α.ε-Dioxy-α.ε-diphenyl-γ-amylen-β.γ-dicarbonsäure aus dem Dilacton vom Schmelzpunkt 234°. — $Ag_2C_{19}H_{16}O_6$. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — $CaC_{19}H_{16}O_6$. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $BaC_{19}H_{16}O_6$. Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_6$.

1. ***β.γ-Dioxy-α.δ-diphenyl-α.γ-butadien-α.δ-dicarbonsäure*** $C_{18}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(C_6H_5):C(OH) \cdot C(OH):C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu auch die Derivate der β.γ-Dioxo-

a.δ-diphenyl-butan-*a.δ*-dicarbonsäure (*a.a'*-Diphenyl-ketipinsäure, Syst. No. 1360) und der *β*-Oxy-*γ*-oxo-*a.δ*-diphenyl-*a*-butylen-*a.δ*-dicarbonsäure (Syst. No. 1460).

β-Methoxy-γ-acetoxy-a.δ-diphenyl-a.γ-butadien-a.δ-dicarbonsäure-dinitril, Methylätheracetat der Dienolform des a.a'-Diphenyl-ketipinsäure-dinitrils $C_{21}H_{16}O_3N_2$ = NC·C(C_6H_5):C(O·CH_3)·C(O·CO·CH_3):C(C_6H_5)·CN. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes des *β*-Acetoxy-*γ*-oxo-*a.δ*-diphenyl-*a*-butylen-*a.δ*-dicarbonsäure-dinitrils (Syst. No. 1460) mit einem Überschuß von Methyljodid (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 55). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 229—231°.

β.γ-Diacetoxy-a.δ-diphenyl-a.γ-butadien-a.δ-dicarbonsäure-dinitril, Diacetat der Dienolform des a.a'-Diphenyl-ketipinsäure-dinitrils $C_{22}H_{16}O_4N_2$ = NC·C(C_6H_5):C(O·CO·CH_3)·C(O·CO·CH_3):C(C_6H_5)·CN. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Tl. *a.a'*-Diphenyl-ketipinsäure-dinitril (Syst. No. 1360) mit 8 Tln. Essigsäureanhydrid (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 52). — Krystallisiert aus Essigsäureanhydrid in graugrünen Nadeln, die bei 177—179° schmelzen; aus kochendem absol. Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in Nadeln, die bei 155° zu sintern anfangen und bei 191—191,5° unter Zersetzung schmelzen. Beim Kochen mit Eisessig entsteht *β*-Acetoxy-*γ*-oxo-*a.δ*-diphenyl-*a*-butylen-*a.δ*-dicarbonsäure-dinitril.

2. ***a.δ-Bis-[4-oxy-phenyl]-a.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Bis-[4-oxy-benzal]-bernsteinsäure, a.δ-Bis-[4-oxy-phenyl]-fulgensäure*** $C_{18}H_{14}O_6$ = HO·C_6H_4·CH:C(CO_2H)·C(CO_2H):CH·C_6H_4·OH.

Dianisalbernsteinsäure, a.δ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-fulgensäure $C_{20}H_{18}O_6$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:C(CO_2H)·C(CO_2H):CH·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester und 2 Mol.-Gew. Anisaldehyd in Äther in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat in äther. Suspension unter Kühlung, neben *γ*-[4-Methoxy-phenyl]-*a*-[4-methoxy-benzal]-paraconsäure

CH_3·O·C_6H_4·CH·CH(CO_2H)·C:CH·C_6H_4·O·CH_3
O ——————— CO

(Syst. No. 2625) (STOBBE, BENARY, *A.* **380**, 71). — Citronengelbe Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). Erweicht bei 220° und schmilzt bei 242—243° unter Zersetzung. — Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht *a.δ*-Bis-[4-methoxy-phenyl]-fulgid

CH_3·O·C_6H_4·CH:C—— —C:CH·C_6H_4·O·CH_3
CO·O·CO

(Syst. No. 2559). — $Na_2C_{20}H_{16}O_6$. Krystalle (aus 70%igem Alkohol).

3. ***a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-a.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Bis-[a-oxy-benzal]-bernsteinsäure, a.δ-Dioxy-a.δ-diphenyl-fulgensäure*** $C_{18}H_{14}O_6$ = C_6H_5·C(OH):C(CO_2H)·C(CO_2H):C(OH)·C_6H_5. Vgl. hierzu auch die Derivate der *a.a'*-Dibenzoyl-bernsteinsäure, Syst. No. 1360.

a.δ-Diacetoxy-a.δ-diphenyl-fulgensäure-diäthylester, Diacetat der Dienolform des a.a'-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters $C_{26}H_{26}O_8$ = C_6H_5·C(O·CO·CH_3):C(CO_2·C_2H_5)·C(CO_2·C_2H_5):C(O·CO·CH_3)·C_6H_5. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf das in Äther suspendierte Dinatriumsalz der Dienolform des *a.a'*-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters (Syst. No. 1360) (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1996). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

a.δ-Dibenzoyloxy-a.δ-diphenyl-fulgensäure-diäthylester, Dibenzoat der Dienolform des a.a'-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters $C_{36}H_{30}O_8$ = C_6H_5·C(O·CO·C_6H_5):C(CO_2·C_2H_5)·C(CO_2·C_2H_5):C(O·CO·C_6H_5)·C_6H_5. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der Dienolform des *a.a'*-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters (Syst. No. 1360) und Benzoylchlorid in Äther (P., H., *B.* **30**, 1997). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Äther und Benzol.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{30}H_{38}O_6$.

1. ***3.3'-Dioxy-1.4.1'.4'-tetramethyl-5.6.7.8.5'.6'.7'.8'-oktahydro-dinaphthyl-(2.2')-di-[a-propionsäure]-(6.6'), disantonige Säure und didesmotroposantonige Säure*** $C_{30}H_{38}O_6$ =

H_2C—CH_2 ... CH_3 ... CH_3 ... CH_2—CH_2
HO_2C·CH(CH_3)·HC—CH_2 ... OH HO ... CH_2—CH·CH(CH_3)·CO_2H
CH_3 ... CH_3

Vgl. hierzu die Bemerkung zur Stereoisomerie von santoniger und desmotroposantoniger Säure auf S. 317.

a) ***Rechtsdrehende disantonige Säure, d-disantonige Säure*** $C_{30}H_{38}O_6$ = $(HO)_2C_{28}H_{34}(CO_2H)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 150 g Ferrichlorid, gelöst in 500 ccm Wasser, in die siedende Lösung von 100 g d-santoniger Säure (S. 317) in 3,5 l 40%iger Essigsäure (ANDREOCCI, *G.* **25**, I, 507; *R. A. L.* [5] **4** I, 164). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 250—250,5°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Benzol, löslich in warmem Alkohol und warmer Essigsäure. $[\alpha]_D^{21}$: +85,9° (4%ige Lösung in absol. Alkohol).

Diäthylester $C_{34}H_{46}O_6$ = $(HO)_2C_{28}H_{34}(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 1 Tl. d-disantoniger Säure in 15 Tln. 95%igem Alkohol (A., *G.* **25** I, 509). — Prismen (aus Äther). F: 183°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure.

b) ***Linksdrehende disantonige Säure, l-disantonige Säure*** $C_{30}H_{38}O_6$ = $(HO)_2C_{28}H_{34}(CO_2H)_2$. *B.* Durch Hinzufügen einer Lösung von 1,5 Tln. Ferrichlorid in 5 Tln Wasser zu einer siedenden Lösung von 1 Tl. l-santoniger Säure (S 319) in 35 Tln. 40%iger Essigsäure (A., *G.* **25** I, 521; *R. A. L.* [5] **4** I, 164). — Nädelchen. F: 250—250,5° (Zers.); fast unlöslich in Wasser, wenig in Äther und Benzol, löslich in warmem Alkohol und warmer Essigsäure. $[\alpha]_D^{21}$: —85,8° (4%ige Lösung in absol. Alkohol).

c) ***Inaktive disantonige Säure, dl-disantonige Säure*** $C_{30}H_{38}O_6$ = $(HO)_2C_{28}H_{34}(CO_2H)_2$. *B.* Durch Hinzufügen einer Lösung von 1,5 Tln. Ferrichlorid in 5 Tln. Wasser zu einer Lösung von 1 Tl. dl-santoniger Säure (S. 321) in 35 Tln. kochender 40%iger Essigsäure (A., *R. A. L.* [5] **4** I, 164; *G.* **25** I, 528). Durch Vermischen von d- und l-disantoniger Säure (A., *R. A. L.* [5] **4** I, 164; *G.* **25** I, 528). — Warzen. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 243—244°. Löslich in warmem Alkohol und warmer Essigsäure, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

d) ***Didesmotroposantonige Säure*** $C_{30}H_{38}O_6$ = $(HO)_2C_{28}H_{34}(CO_2H)_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1,5 Tln. Ferrichlorid in 5 Tln. Wasser in eine kochende Lösung von 1 Tl. desmotroposantoniger Säure (S. 322) in 35 Tln. 40%iger Essigsäure (A., *G.* **25** I, 538; *R. A. L.* [5] **4** I, 164). — Täfelchen. F: 254—255°; etwas löslicher in Alkohol und Essigsäure als ihre Isomeren. $[\alpha]_D^{21}$: —64,5° (4%ige Lösung in absol. Alkohol).

2. ***6.6′-Dioxy-1.4.1′.4′-tetramethyl-5.6.7.8.5′.6′.7′.8′-oktahydro-dinaphthyl-(2.2′)-di-[β-propionsäure]-(7.7′), Santononsäure und Isosantononsäure*** $C_{30}H_{38}O_6$ =

```
                          CH3        CH3
        HO·HC<CH2>  [ring]  ——  [ring]  <CH2>CH·OH
 HO2C·CH(CH3)·HC<CH2>       |        |       <CH2>CH·CH(CH3)·CO2H
                          CH3        CH3
```

Vgl. die Bemerkungen zur Stereoisomerie von Hyposantoninsäure und Isohyposantoninsäure auf S. 323. Über die Stellung der OH-Gruppen vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 182, 211, 212.

a) ***Santononsäure*** $C_{30}H_{38}O_6$ = $(HO)_2C_{28}H_{34}(CO_2H)_2$. Besitzt nach GRASSI-CRISTALDI (*G.* **23** I, 68) trans-Konfiguration in bezug auf die Gruppen OH und $CH(CH_3)\cdot CO_2H$. — *B.* Bei 10-stdg. Kochen von Santonon $C_{30}H_{34}O_4$ (Syst. No. 2770) mit Barytwasser; man sättigt mit CO_2 und fällt die filtrierte kalte Lösung durch Essigsäure (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** II, 129). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 215—216° (Zers.) (GR.-C., *G.* **22** II, 129). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in Äther, $CHCl_3$ und Benzol; $[\alpha]_D^{20,5}$: +37,08° (in Alkohol; c = 1,2992) (GR.-C., *G.* **22** II, 130, 131). — Über Einw. von Kaliumpermanganat vgl. GR.-C., *G.* **23** I, 306. Wird von Essigsäureanhydrid in der Wärme in Santonon zurückverwandelt; mit konz. Schwefelsäure in alkoh. Lösung unter Kühlung entsteht aber Isosantonon (Syst. No. 2770); auch beim Kochen mit Wasser oder in verd. alkoh. oder äther. Lösung entsteht Isosantonon (GR.-C., *G.* **22** II, 132). — $Ag_2C_{30}H_{36}O_6$ (bei 100°). Niederschlag (GR.-C., *G.* **22** II, 130).

b) ***Isosantononsäure*** $C_{30}H_{38}O_6$ = $(HO)_2C_{28}H_{34}(CO_2H)_2$. Besitzt nach GRASSI-CRISTALDI (*G.* **23** I, 68) cis-Konfiguration in bezug auf die Gruppen OH und $CH(CH_3)\cdot CO_2H$. — *B.* Beim Erhitzen von Isosantonon $C_{30}H_{34}O_4$ (Syst. No. 2770) mit Barytwasser (GRASSI-CRISTALDI, *G.* **22** II, 137). — Pulver. F: 167—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —40,39° (in Alkohol; c = 1,142). — Geht beim Stehen völlig in Isosantonon über. — $Ag_2C_{30}H_{36}O_6$ (bei 100°). Niederschlag. In wäßr. Lösung unbeständig.

m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

1. 2-[1.3.6.8-Tetraoxy-fluorenyl-(9)]-benzoesäure, 1.3.6.8-Tetraoxy-9-[2-carboxy-phenyl]-fluoren, Diresorcinphthalin $C_{20}H_{14}O_6$, s. Formel I.

I. (Strukturformel: HO, OH, HO, CH, OH, CO_2H)

II. (Strukturformel: HO, OH, HO, C—O, OH, CO)

B. Aus Diresorcinphthalein (Formel II, Syst. No. 2568) mit Zinkstaub und Natronlauge (LINK, *B.* **13**, 1655; BENEDIKT, JULIUS, *M.* **5**, 186). — Blätter (aus Wasser). Krystallisiert mit 2 Mol. Wasser, die bei 115° entweichen (B., J.). F: 238° (Zers.) (L.), 235° (B., J.). Löst sich in Alkalien farblos auf (L.).

2. 4.4′-Dioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′), 5.5′-Benzal-disalicylsäure[1]) $C_{21}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Man erhitzt 30 g zuvor unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigten Benzaldehyd mit 10 g Salicylsäure 3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 160° (MADSEN, *Ar.* **245**, 45). — Farblose Säulen (aus 20%igem Alkohol). Entwickelt beim Erhitzen im offenen Rohr bei 130—150° CO_2 unter Rotfärbung und schmilzt dann bei 242—245°. Färbt sich beim Erhitzen unter 17 mm Druck bei 130—150° gelb und spaltet bei 275° Salicylsäure ab. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr wenig löslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Petroläther. Färbt sich mit $FeCl_3$ blauviolett.

Diacetat $C_{25}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$. Rhomben (aus 20%igem Alkohol). Beginnt bei 101°, sich zu zersetzen, und schmilzt bei 124° (M., *Ar.* **245**, 47).

2″-Nitro-4.4′-dioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′) $C_{21}H_{15}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol.-Gew. geschmolzenem o-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Salicylsäure auf 125° und fügt eine 1 Mol.-Gew. H_2SO_4 enthaltende Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 2H_2O$ hinzu (DE VARDA, *G.* **21** II, 348). — Kaffeebraun, amorph. Schmilzt bei 214—216°.

3″-Nitro-4.4′-dioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′) $C_{21}H_{15}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. m-Nitro-benzaldehyd, 2 Mol.-Gew. Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure bei 125° (DE VARDA, *G.* **21** II, 346). — Amorph. Bräunt sich bei 200°.

4″-Nitro-4.4′-dioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′) $C_{21}H_{15}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. p-Nitro-benzaldehyd, 2 Mol.-Gew. Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure bei 125° (DE VARDA, *G.* **21** II, 349). — Wird durch Auflösen in Natriumacetat oder in Disulfit und Fällen mit verd. Säure nahezu farblos und krystallinisch erhalten (Höchster Farbw., D. R. P. 75803; *Frdl.* **4**, 197). Bräunt sich oberhalb 200° (DE V.). Löslich in Alkohol und Äther (H. F.).

3. Oxy-carbonsäuren $C_{23}H_{20}O_6$.

1. ***4.4′-Dioxy-2.2′-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(5.5′), Benzal-di-m-kresotinsäure*** $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 13 g 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure (S. 233) und 35 g mit HCl gesättigtem Benzaldehyd im geschlossenen Rohr bei ca. 162° (MADSEN, *Ar.* **247**, 72). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen braun. F: ca. 271° (Zers.). Die Löslichkeit entspricht der der Benzal-di-o-kresotinsäure (s. u.). Die Farbenreaktion mit $FeCl_3$ ist rötlicher als die der o-Verbindung.

Diacetat $C_{27}H_{24}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$. Nadeln oder rhombenförmige Platten. F: 240—245° (Zers.) (M., *Ar.* **247**, 73).

2. ***2.2′-Dioxy-5.5′-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′), Benzal-di-p-kresotinsäure*** $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 227) und mit HCl bei 0° gesättigtem Benzaldehyd bei ca. 162° (MADSEN, *Ar.* **247**, 73). — Stäbchen und Platten (aus 50%igem Alkohol). F: ca. 240°. Hygroskopisch. Die Farbenreaktion mit $FeCl_3$ ist blauviolett.

Diacetat $C_{27}H_{24}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$. Platten. F: 135—140° (Zers.); löslich in Chloroform, Äther und heißem Wasser (M., *Ar.* **247**, 74).

3. ***4.4′-Dioxy-5.5′-dimethyl-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′), Benzal-di-o-kresotinsäure*** $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

27 g mit HCl bei 0° gesättigtem Benzaldehyd und 7 g 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 220) im geschlossenen Rohr bei ca. 162° (MADSEN, *Ar.* **247**, 69). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen rot. F: ca. 248° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas weniger in Äther, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. Die Lösung in verd. Alkohol färbt sich mit $FeCl_3$ blauviolett.

Diacetat $C_{27}H_{24}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$. — Rhombenförmige Platten mit 1 Mol. H_2O (aus 20%igem Alkohol); F: 140—145°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser (M., *Ar.* **247**, 70).

n) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_6$.

Bis-[2-oxy-1-carboxy-inden-(1)-yliden-(3)] $C_{20}H_{12}O_6 =$ $HO_2C \cdot C \leqslant \frac{C_6H_4}{C(OH)} > C:C < \frac{C_6H_4}{C(OH)} \geqslant C \cdot CO_2H$.

Dinitril, Bis-[2-oxy-1-cyan-inden-(1)-yliden-(3)] $C_{20}H_{10}O_2N_2 =$ $NC \cdot C \leqslant \frac{C_6H_4}{C(OH)} > C:C < \frac{C_6H_4}{C(OH)} \geqslant C \cdot CN$ ist desmotrop mit Bis-[2-oxo-3-cyan-hydrindyliden-(1)], Syst. No. 1363.

o) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_6$.

1. **2.2'-Dioxy-[di-naphthyl-(1)-methan]-dicarbonsäure-(3.3'), 3.3'-Dioxy-4.4'-methylen-di-naphthoesäure-(2), Methylen-di-β-oxynaphthoesäure** $C_{23}H_{16}O_6 = CH_2[C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in Eisessig mit Formaldehydlösung und einigen Tropfen verd. Schwefelsäure (HOSAEUS, *B.* **25**, 3215). — *Darst.*: STROHBACH, *B.* **34**, 4162. — Gelbe Nadeln. — Bräunt sich bei 280°, ohne zu schmelzen (H.). Schmilzt oberhalb 300° (ST.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (H.). Gebt durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in 4-Benzolazo-3-oxy-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 2143) über (ST.). — $Na_4C_{23}H_{12}O_6 + 2H_2O$. Gelblichweiße Nadeln (aus verd. Alkohol) (ST.).

2. **α.α-Diphenyl-δ-[3.4-dioxy-phenyl]-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Diphenylmethylen-[3.4-dioxy-benzal]-bernsteinsäure, α.α-Diphenyl-δ-[3.4-dioxy-phenyl]-fulgensäure** $C_{24}H_{18}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(C_6H_5)_2$.

Dimethyläthersäure, Diphenylmethylen-veratral-bernsteinsäure $C_{26}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester und Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (STOBBE, *A.* **380**, 106). — Gelbe Krystalle (aus Benzol oder 60%iger Essigsäure). F: 154° (Zers.). Schwer löslich in Benzol und CS_2, leichter in Chloroform. In konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löslich, die über Grün in Violett übergeht. — Liefert mit Acetylchlorid das entsprechende Fulgid $C_{26}H_{20}O_5$ (Syst. No. 2563). — $Na_2C_{26}H_{20}O_6$. Krystalle (aus 80%igem Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $BaC_{26}H_{20}O_6$. Niederschlag.

Dimethylester der Dimethyläthersäure, Diphenylmethylen-veratral-bernsteinsäure-dimethylester $C_{28}H_{26}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot CH_3):C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Dimethyläthersäure und Methyljodid in Benzol (STOBBE, *A.* **380**, 108). — Wasserhelle Krystalle (aus Methylalkohol). F: 112°.

p) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-34}O_6$.

9.9-Bis-[dioxyphenyl]-fluoren-carbonsäure-(4)(?) $C_{26}H_{18}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von 9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1300), Resorcin und $SnCl_4$ auf 115—120° (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 288). — Gelbbraunes krystallinisches Pulver. Löst sich in Alkalien und in Soda mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz.

[Formel: HO_2C-Fluorengerüst $>C[C_6H_3(OH)_2]_2$ (?)]

5. Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-2}O_7$.

Cyclohexanpentol-(1.2.3.4.6)-carbonsäure-(1) (?), 1.2.3.4.6-Pentaoxy-hexahydrobenzoesäure (?), Dioxydihydroshikimisäure $C_7H_{12}O_7$ = $HO\cdot HC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH(OH)\cdot CH(OH)\diagdown}{\diagdown CH_2 \text{——} CH(OH)\diagup}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown CO_2H}$ (?). *B.* Durch Einw. von Barytwasser auf die Verbindung $C_7H_9O_5Br$ (S. 457), die aus Shikimisäuredibromid durch HBr-Abspaltung entsteht (EIJKMAN, *B.* **24**, 1294). — Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (E.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**. 622). Beginnt bei 156° unter Wasserabspaltung zu schmelzen. Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 19°: $7,2\times10^{-4}$. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen eine grünblaue Färbung.

b) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_7$.

β.γ-Dioxy-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, α.β'-Dioxy-β-[2.4.5-trioxy-phenyl]-isobuttersäure, α-[2.4.5-Trioxy-benzyl]-glycerinsäure $C_{10}H_{12}O_7$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $(HO)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot OH$)

α-Methoxy-β'-[2.5-dimethoxy-phenoxy]-β-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-isobuttersäure $C_{22}H_{28}O_9 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Der α-Methoxy-β'-[2.5-dimethoxy-phenoxy]-β-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-isobuttersäure-methylester entsteht aus dem Lacton $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(\cdot O\text{——}CO)\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_2(OH)(HO)(O\cdot CH_3)$ (Syst. No. 2843) [erhalten aus Brasileintrimethyläther $C_{19}H_{18}O_6$ (Syst. No. 2557) oder aus Dihydrobrasileinoltrimethyläther $C_{19}H_{20}O_6$ (Syst. No. 2453) in Eisessig durch H_2O_2] oder aus dem Lacton $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(\cdot O\text{——}CO)\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(HO)(O\cdot CH_3)$ (Syst. No. 2843) [erhalten aus Dihydrobrasileinoltetramethyläther $C_{20}H_{22}O_6$ (Syst. No. 2453) in Eisessig durch H_2O_2] mit Dimethylsulfat und Kalilauge; man verseift den Methylester durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali (ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1158. 1159, 1161). — Vierseitige Tafeln mit 1 H_2O (aus verd. Methylalkohol). Erweicht bei 95° und schmilzt bei 100—102°. — $AgC_{22}H_{27}O_9$. Weißer Niederschlag.

Methylester $C_{23}H_{30}O_9 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Farblose Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 91° (E., P., R., *Soc.* **93**, 1158, 1161).

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_7$.

1. ***3.4.5-Trioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.4.5-Trioxy-phthalsäure, Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.5)*** $C_8H_6O_7$, s. nebenstehende Formel. Als solche wurde früher die S. 578 unter No. 4 aufgeführte „Gallocarbonsäure" aufgefaßt.

(Formel: $C_6H(CO_2H)_2(OH)_3$ mit CO_2H, CO_2H, OH, OH, HO)

2. ***3.4.6-Trioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.4.6-Trioxy-phthalsäure, Oxyhydrochinon-dicarbonsäure-(5.6)*** $C_8H_6O_7$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $C_6H(CO_2H)_2(OH)_3$ mit CO_2H, CO_2H, OH, OH, HO)

Dinitril, 5.6-Dicyan-oxyhydrochinon $C_8H_4O_3N_2 = (HO)_3C_6H(CN)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.6-Dicyan-oxyhydrochinon-triacetat (S. 577) mit sehr verd. Schwefelsäure

(THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 52). — Grauweißes Krystallpulver (aus Methylalkohol + Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, leicht in Alkohol und Wasser. Löst sich in Alkali mit gelber Farbe. Gibt mit $FeCl_3$ tief grüne Färbung. Zeigt in alkoh.-wäßr. Lösung schwach blaue Fluorescenz.

Triacetat des Dinitrils, 5.6-Dicyan-oxyhydrochinon-triacetat $C_{14}H_{10}O_6N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CN)_2$. *B.* Aus 2.3-Dicyan-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1355) in Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (TH., G., *A.* **349**, 51). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

3. ***2.4.6-Trioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure, Phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_8H_6O_7$, s. nebenstehende Formel.

[Structural formula: benzene ring with CO_2H (top), HO- (left), -OH (right), $-CO_2H$ (lower right), OH (bottom)]

2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_7 = (HO)_3C_6H(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. MOORE, *Soc.* **85**, 165. — *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit 1 At.-Gew. Natrium auf 145° (BAEYER, *B.* **18**, 3457; BALLY, *B.* **21**, 1767; vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1272; LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4171). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit einer alkoh. Lösung von 1 At.-Gew. Natrium auf 105—108° (M., *Soc.* **85**, 168). Beim Übergießen von 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Zinkdimethyl oder Zinkdiäthyl (LANG, *B.* **19**, 2938). Beim Erhitzen von Aceton-$\alpha.\alpha.\alpha'$-tricarbonsäure-triäthylester mit Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat auf 145° (W., *B.* **32**, 1285). — *Darst.* Man führt 100 g Malonester in kalter äther. Lösung mit 7,2 g Natriumdraht zur Hälfte in die Natriumverbindung über, saugt die äther. Lösung im Vakuum ab, erhitzt den Rückstand 8 Stdn. auf 130—140°, pulverisiert, wäscht mit Äther aus, löst in 120 ccm Wasser und fällt mit 35 ccm 5 n-Schwefelsäure; zur Reinigung löst man den Ester aus 35 Tln. Äther um (LEUCHS, G., *B.* **41**, 4175). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (BAE.), 107° (M.), 107—108,5° (korr.) (LEUCHS, G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, $CHCl_3$ und in Alkalien (BAE.). Ist gegen Ammoniak indifferent (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 245). Verbindet sich mit Triäthylamin mit oder ohne Lösungsmittel zu dem Salz $C_6H_{15}N+C_{12}H_{14}O_7$ (s. u.) (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 56). — Läßt man auf den 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester in alkal. Lösung Chlor einwirken und behandelt das ölige Reaktionsprodukt mit Ammoniak unter Kühlung, so erhält man Trichloracetamid (Bd. II, S. 211) (BALLY, *B.* **21**, 1771). 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester liefert in Chloroformlösung bei Behandlung mit Brom in CS_2 5-Brom-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester (BALLY; M.). Gibt mit konz. Salpetersäure 5-Nitro-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester, eine rote Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$ (s. u.) und eine gelbe Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$ (s. u.) (LEUCHS, G., *B.* **41**, 4176). Liefert beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, CO_2 und Alkohol (BAE.). Einwirkung von Hydroxylamin: BALLY. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2.4.6-Triacetoxy-isophthalsäure-diäthylester (BALLY; M.). Beim Erwärmen mit Benzamidin entsteht 4.5.7-Trioxy-2-phenyl-chinazolin (Syst. No. 3636) (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 297). Bei längerem Erwärmen mit Phenylisocyanat auf 100° in Gegenwart einer Spur Soda entsteht das Triscarbanilsäurederivat des 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylesters (Syst. No. 1625) (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4632, 4637).

Triäthylaminsalz $C_6H_{15}N+C_{12}H_{14}O_7$. Weiß. F: 101° (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 56).

Gelbe Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester und konz. Salpetersäure, neben anderen Produkten (LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4176, 4180). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: gegen 220° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, Essigester, heißem Eisessig, leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol. Leicht löslich in Alkalien, entwickelt beim Erwärmen damit NH_3. Ist gegen Alkohol und SO_2 beständig.

Triacetylderivat der gelben Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$ (s. o.), $C_{28}H_{27}O_{16}N$. *B.* Beim Kochen der gelben Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$ mit Essigsäureanhydrid (L., G., *B.* **41**, 4180). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169—171°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser, sonst leicht löslich. Löst sich allmählich in Kalilauge unter Verseifung.

Rote Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester und konz. Salpetersäure, neben anderen Produkten (L., G., *B.* **41**, 4176, 4178). — Tiefrote Nadeln. F: 164—165° (korr.). Spurenweise löslich in Äther mit roter Farbe. Löslich in 100 Tln. heißem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; die konz. alkoh. Lösung zeigt eine rotviolette, die verdünnte eine blauviolette Farbe. Löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Salpetersäure mit rotvioletter Farbe. Löslich in Na_2CO_3 und in Alkalien mit rotvioletter bis blauvioletter Farbe. — Beim Erwärmen der alkal. Lösung entweicht NH_3. Wird von siedendem Alkohol oder von SO_2 zu der Verbindung $C_{22}H_{21}O_{12}N$ (S. 578) reduziert.

Verbindung $C_{22}H_{21}O_{12}N$. *B.* Aus der roten Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$ (S. 577) mit heißem Alkohol oder besser in essigsaurer Lösung mit SO_2 (L., G., *B.* **41**, 4178). — Braune bronzeglänzende Krystalle mit $4H_2O$ (aus Alkohol). Färbt sich gegen 130° hellziegelrot, in der Nähe des Schmelzpunktes wieder dunkel. F: 196—197° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, wenig löslich in Alkohol. Löslich in Alkali und Carbonat mit rotvioletter Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit Alkalien NH_3 ab.

Triacetylderivat der Verbindung $C_{22}H_{21}O_{12}N$ (s. o.), $C_{28}H_{27}O_{15}N$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{22}H_{21}O_{12}N$ mit Essigsäureanhydrid (L., G., *B.* **41**, 4179). — Orangegelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 175—177° (korr.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Aceton, Benzol und Eisessig. Löst sich allmählich in Alkali unter Verseifung.

2.4.6-Triacetoxy-isophthalsäure-diäthylester $C_{18}H_{20}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Tl. 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (BALLY, *B.* **21**, 1768; MOORE, *Soc.* **85**, 167). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 96° (M.).

5-Brom-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester, 6-Brom-phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{12}H_{13}O_7Br = (HO)_3C_6Br(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine Lösung von 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester in $CHCl_3$ (BALLY, *B.* **21**, 1770; MOORE, *Soc.* **85**, 167). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (B.; M.).

5-Nitro-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester, 6-Nitro-phloroglucin-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{12}H_{13}O_9N = (HO)_3C_6(NO_2)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester und konz. Salpetersäure, neben anderen Produkten (L., G., *B.* **41**, 4181). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die kalte äther. Lösung des 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylesters (L., G.). — *Darst.* Man trägt 10 g Harnstoff in 150 ccm konz. Salpetersäure ein, erwärmt mit 10 g 2.4.6-Trioxy-isophthalsäure-diäthylester im Wasserbade, bis alles gelöst und die Temperatur auf 80° gestiegen ist, verdünnt mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol (L., G.). — Farblose, meist sechsseitige Tafeln oder massive Prismen (aus Methylalkohol), Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121° (korr.). Sehr wenig löslich in Petroläther, ziemlich schwer in Äther, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Essigester und Eisessig, leicht in Aceton, Chloroform und Benzol. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit rotgelber Farbe. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ blutrote Färbung. — Gibt beim Schmelzen mit Kali Nitrophloroglucin. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 5-Amino-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester (Syst. No. 1914).

5-Nitro-2.4.6-triacetoxy-isophthalsäure-diäthylester $C_{18}H_{19}O_{12}N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6(NO_2)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen des 5-Nitro-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylesters mit Essigsäureanhydrid (L., G., *B.* **41**, 4182). — Farblose prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 94—95°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leichter löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton und Essigester, löslich in heißer Sodalösung unter Verseifung.

4. ***4.5.6-Trioxy-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4.5.6-Trioxy-isophthalsäure, Pyrogallol-dicarbonsäure-(4.6)***, „Gallocarbonsäure" $C_8H_6O_7$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Neben Pyrogallolcarbonsäure-(4) (S. 464) beim Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* **1**, 468). Beim Erhitzen von Gallussäure (S. 470) mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 130° (S., B., *M.* **1**, 480). Beim Erhitzen von Gallussäure mit $KHCO_3$ in Glycerin auf 180° im CO_2-Strom (B., *A.* **351**, 324). — *Darst.* Man erhitzt 10 g bei 100° getrocknete Gallussäure, 20 g möglichst wasserfreies Glycerin in 40 g $KHCO_3$ 5 Stunden auf 170°, höchstens 180° und leitet gleichzeitig auf die Oberfläche der Masse einen trocknen CO_2-Strom, löst dann den erkalteten Rückstand in heißer verd. Salzsäure und krystallisiert die nach dem Erkalten ausgeschiedene Säure aus heißem Wasser um (FEIST, *Ar.* **245**, 618). — Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei (S., B.). Schmilzt oberhalb 270° unter Entwicklung von CO_2 (S., B.). Löslich in über 2000 Tln. Wasser von 0°, leichter in Äther und besonders in Alkohol; ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser (S., B.). Bleibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° unverändert (S., B.). Gibt mit sehr verd. Eisenchloridlösung eine violette, mit konzentrierter eine grünbraune Färbung (S., B.). Beim Erhitzen der Säure mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat färbt sich der Bodensatz rotviolett, mit Bariumcarbonat nur grau (S., B.). — $K_2C_8H_4O_7 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (S., B.). — $Ag_2C_8H_4O_7$. Weißer amorpher Niederschlag.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, HO, CO_2H, OH)

[1]) Die Konstitution dieser Säure folgt aus den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von VOSWINCKEL, DE WEERTH, *B.* **45**, 1242; BARGELLINI, MOLINA, *R. A. L.* [5] **21** II, 148; *G.* **42** II, 399.

der am Lichte rasch blaugrau wird (S., B.). — $CaC_8H_4O_7 + 6H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (S., B.). — $BaC_8H_4O_7 + H_2O$. Graue Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser (S., B.).

4.5.6-Trimethoxy-isophthalsäure $C_{11}H_{12}O_7 = (CH_3\cdot O)_3C_6H(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4.5.6-Trioxy-isophthalsäure und Diazomethan in äther. Lösung am Rückflußkühler und Verseifen des gebildeten Dimethylesters mit siedender alkoh. Kalilauge (FEIST, *Ar.* **245**, 620). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 189—190° (korr.) (FEIST, AWE, *B.* **59** [1926], 175).

2. 3.4.α-Trioxy-phenylmalonsäure, 3.4-Dioxy-phenyltartronsäure $C_9H_8O_7$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Alloxanbrenzcatechin $(HO)_2C_6H_3\cdot C(OH)<\frac{CO\cdot NH}{CO\cdot NH}>CO$ (Syst. No. 3638) durch Verseifung mit überschüssiger heißer Kalilauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72). — Schwach gefärbter Sirup, der schon bei Zimmertemperatur allmählich CO_2 abgibt. — $BaC_9H_6O_7 + H_2O$.

[Formel: Benzolring mit $HO\cdot C(CO_2H)_2$, OH, OH]

4-Oxy-3-methoxy-phenyltartronsäure $C_{10}H_{10}O_7 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(OH)(CO_2H)_2$. *B.* Aus Alloxanguajacol (Syst. No. 3638) durch Verseifung mit überschüssiger heißer Kalilauge (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 115817; *C.* **1901** I, 72). Die Ester (s. u.) entstehen aus Guajacol und Mesoxalsäureester in Gegenwart von $ZnCl_2$ in Eisessig bei gewöhnlicher Temp.; man verseift die Ester mit Kalilauge (GUYOT, GRY, *C. r.* **149**, 929; *Bl.* [4] **7**, 906). — Krystallinisch erstarrender Sirup (B. & S.). Wird durch siedende $CuCl_2$-Lösung zu 4-Oxy-3-methoxy-phenylglyoxylsäure oxydiert (GU., GR.). — $K_2C_{10}H_8O_7$. Nädelchen (B. & S.).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_7 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(OH)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Prismen. F: 115°; schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser und heißem Toluol (GUYOT, GRY, *C. r.* **149**, 929; *Bl.* [4] **7**, 906).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_7 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. im Artikel 4-Oxy-3-methoxy-phenyltartronsäure. — Nadeln. F: 64°; sehr leicht löslich (GUYOT, GRY. *C. r.* **149**, 929; *Bl.* [4] **7**, 906).

3. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_7$.

1. ***β-Oxy-β-[3.4-dioxy-2-carboxy-phenyl]-propionsäure, β-[3.4-Dioxy-2-carboxy-phenyl]-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, HO, $CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$]

β-[3.4-Dimethoxy-2-carboxy-phenyl]-hydracrylsäure („Opianylessigsäure") $C_{12}H_{14}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die entsprechende Lactonsäure, Mekoninessigsäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\frac{CO}{CH(CH_2\cdot CO_2H)}>O$ (Syst. No. 2625) wird beim Erwärmen von Opiansäure mit Malonsäure, Eisessig und Natriumacetat im Wasserbade erhalten; beim Kochen der Lactonsäure mit Barytwasser entsteht das Bariumsalz der „Opianylessigsäure" (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* **19**, 2290, 2292). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig; bei der Zerlegung ihrer Salze mit Mineralsäuren fällt sofort die Lactonsäure aus. Auch die Ester scheinen nicht zu existieren, denn beim Behandeln des Silbersalzes mit CH_3I im geschlossenen Rohr bei 100° erhält man den Methylester der Mekoninessigsäure. — $BaC_{12}H_{12}O_7$ (bei 120°). Säulen. — $Ag_2C_{12}H_{12}O_7$. Krystallinischer Niederschlag.

2. ***Cyclohexadien-(3.6)-ol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2)*** $C_{10}H_{10}O_7 = H_2C<\frac{C(OH):C(CO_2H)}{CH:C(CO_2H)}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder ***Cyclohexadien-(3.6)-ol-(4)-dicarbonsäure-(1.5)-essigsäure-(2)*** $C_{10}H_{10}O_7 = HO_2C\cdot HC<\frac{C(OH):CH}{CH:C(CO_2H)}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Vgl. die Ester der Cyclohexen-(3)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2) oder Cyclohexen-(6)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.5)-essigsäure-(2), Syst. No. 1368a.

4. 2.2.6-Trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-ol-(4)-tricarbonsäure-(1.1.3)

$C_{12}H_{14}O_7 = HO\cdot C<\frac{CH=\!=\!=C(CH_3)}{C(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2}>C(CO_2H)_2$.

1-Äthylester-1.3-dinitril, 2.2.6-Trimethyl-1.3-dicyan-cyclohexadien-(3.5)-ol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{14}H_{16}O_3N_2 = HO\cdot C<\frac{CH:C(CH_3)}{C(CN)\cdot C(CH_3)_2}>C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist

desmotrop mit 1.1.3-Trimethyl-2.6-dicyan-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester, $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH(CN)\cdot C(CH_3)_2}>C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Syst. No. 1368a.

Benzoat des 2.2.6-Trimethyl-1.3-dicyan-cyclohexadien-(3.5)-ol-(4)-carbon-säure-(1)-äthylesters $C_{21}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{C(CN)\cdot C(CH_3)_2}>C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Methylalkohol). F: 116°. Löslich in organischen Flüssigkeiten, unlöslich in kaltem Alkali (GARDNER jun., HAWORTH, *Soc.* **95**, 1959).

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_9H_6O_7$.

1. ***5-Oxy-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), 5-Oxy-trimellitsäure***[1]) $C_9H_6O_7$ s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von Trimellitsäure-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1587) mit Kali (JACOBSEN, *B.* **16**, 192). — Prismen (aus Wasser) mit 2 Mol. H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 240—245° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol. — Liefert bei der Destillation mit Kalk Phenol. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 230—240° in CO_2 und 3-Oxy-benzoesäure. Wird durch Eisenchloridlösung dunkel braunrot gefärbt. — $Ba_3(C_9H_3O_7)_2 + 5H_2O$. Prismen. Äußerst schwer löslich in Wasser.

(Formel: Benzolring mit CO_2H oben, CO_2H rechts, HO links, CO_2H unten)

2. ***2-Oxy-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Oxytrimesinsäure*** $C_9H_6O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Acetondicarbonsäurediäthylester mit Orthoameisensäuretriäthylester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Verseifung des entstandenen Triäthylesters mit siedender Kalilauge (ERRERA, *G.* **28** I, 484; *B.* **31**, 1684). Durch Erhitzen von Dinatriumsalicylat im Kohlendioxydstrome auf 370—380° (OST, *J. pr.* [2] **14**, 95, 98). Durch Oxydation von 2-Methoxy-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (2-Methoxy-uvitinsäure) (S. 513) mit siedender Kaliumpermanganatlösung und Erhitzen der entstandenen Methoxytrimesinsäure (S. 581) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2543). Beim Schmelzen von Trimesinsäure-sulfonsäureamid $H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_2(CO_2H)_3$ (Syst. No. 1587) mit Kali (JACOBSEN, *A.* **206**, 204). — *Darst.* Man erhitzt scharf getrocknetes Natriumphenolat im Kohlendioxydstrome zunächst auf 180° (um Dinatriumsalicylat zu bilden) und dann längere Zeit (bei 900 g $C_6H_5\cdot ONa$ 80—90 Stdn.) auf 360°, bis kein Phenol mehr überdestilliert (OST, *J. pr.* [2] **15**, 302). Man löst den Retorteninhalt in Wasser, säuert die Lösung mit Salzsäure an, filtriert, versetzt das Filtrat nach genauem Neutralisieren mit Ammoniak mit überschüssigem Bariumchlorid, erhitzt zum Sieden und läßt erkalten; hierbei scheidet sich das Bariumsalz der Oxytrimesinsäure ab, während die Salze der Salicylsäure und der 4-Oxy-isophthalsäure gelöst bleiben (OST, *J. pr.* [2] **14**, 99). Das Bariumsalz der Oxytrimesinsäure zerlegt man durch einen großen Überschuß von heißer Salzsäure (OST, *J. pr.* [2] **15**, 303). Zur Entfernung hartnäckig anhaftender brauner Farbstoffe fällt man die aus dem Bariumsalz abgeschiedene Säure aus neutraler Lösung mit Magnesiumsulfat; das Magnesiumsalz gibt dann fast farblose Oxytrimesinsäure (OST, *J. pr.* [2] **17**, 284). — Krystallisiert aus konz. heißen wäßr. Lösungen mit 1 H_2O in Warzen oder Prismen und aus verd. Lösungen mit 2 H_2O in langen feinen Nadeln; verliert das Krystallwasser bei 120° (OST, *J. pr.* [2] **14**, 111). Löslich in ca. 200 Tln. Wasser bei 10°, bedeutend leichter in heißem, leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in $CHCl_3$ (OST, *J. pr.* [2] **14**, 110, 111), Ligroin und Benzol (U., B.). Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rötlichbraune Färbung (J., *A.* **206**, 205; U., B.). — Zerfällt oberhalb 180° unter Bildung von CO_2, Salicylsäure, 4-Oxy-isophthalsäure und Phenol (OST, *J. pr.* [2] **14**, 112). Das Natriumsalz vermag selbst beim Erhitzen im CO_2-Strom auf hohe Temp. kein CO_2 zu binden (OST, *J. pr.* [2] **15**, 315). Durch Kochen von Oxytrimesinsäure mit 4 Mol.-Gew. PCl_5 und Destillation des Produktes entsteht das Chlorid der Chlortrimesinsäure, welches beim Behandeln mit heißem Wasser Chlortrimesinsäure (Bd. IX, S. 980) gibt (OST, *J. pr.* [2] **15**, 308).

(Formel: Benzolring mit CO_2H oben, OH rechts oben, CO_2H rechts unten, HO_2C links)

$KC_9H_5O_7$. *B.* Durch Kochen des Oxytrimesinsäuretriäthylesters mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (ERRERA, *G.* **28** I, 486; *B.* **31**, 1685). Faserige Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_3C_9H_3O_7 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löst sich in viel heißem Wasser (OST, *J. pr.* [2] **14**, 115). — $Ca(C_9H_5O_7)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (OST, *J. pr.* [2] **14**, 115). —

[1]) Bezifferung der Trimellitsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 977.

$Ca_3(C_9H_3O_7)_2 + 8\,H_2O$. Nadeln (OST, *J. pr.* [2] **14**, 114). — $Ba_3(C_9H_3O_7)_2 + 8\,H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in heißem Wasser (OST, *J. pr.* [2] **14**, 113).

Methoxytrimesinsäure $C_{10}H_8O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CO_2H)_3$. *B.* Beim Eintragen von Kaliumpermanganatlösung in eine siedende Lösung von 2-Methoxy-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (2-Methoxy-uvitinsäure) (S. 513) (ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2543). — Nadeln (aus Eisessig). F: 248°. Sehr leicht löslich in Alkohol, in der Wärme in Wasser, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Anisol. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Oxytrimesinsäure.

Methoxytrimesinsäure-trimethylester $C_{13}H_{14}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Schütteln von Methoxytrimesinsäure in Sodalösung mit Dimethylsulfat (ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2543). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther.

Oxytrimesinsäure-diäthylester $C_{13}H_{14}O_7 = HO\cdot C_6H_2(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Triäthylesters (s. u.) beim Kochen mit Wasser (OST, *J. pr.* [2] **14**, 119). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus wäßr. Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 148°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. — $NaC_{13}H_{13}O_7 + H_2O$. Nadeln. Schon in der Kälte ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Oxytrimesinsäure-triäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = HO\cdot C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonsäurediäthylester und Orthoameisensäuretriäthylester (ERRERA, *G.* **28** I, 484; *B.* **31**, 1684). Durch Einleiten von HCl in die absol.-alkoh. Lösung der entwässerten Oxytrimesinsäure (OST, *J. pr.* [2] **14**, 117). — Prismen (aus Alkohol). F: 83°; destilliert nicht unzersetzt; löslich in 25 Tln. kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, in Äther (O.) und Benzol (E.). — $NaC_{15}H_{17}O_7$. *B.* Durch Fällen einer alkoh. Lösung des Esters mit alkoh. Natronlauge (O.). Schiefwinklige Prismen. Unlöslich in Wasser, Äther und in kaltem Alkohol (O.). Löst sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung des Natriumsalzes des Oxytrimesinsäurediäthylesters (O.).

2. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_7$.

1. ***3-Oxy-2.6-dicarboxy-phenylessigsäure oder 5-Oxy-2.4-dicarboxy-phenylessigsäure*** $C_{10}H_8O_7$, s. nebenstehende Formeln[1]). *B.* Aus dem Triäthylester (s. u.) mit 10%iger Kalilauge (v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER, *B.* **37**, 2120). —

[Formeln: Benzolring mit CO_2H, $CH_2\cdot CO_2H$, CO_2H, OH — oder — Benzolring mit CO_2H, $CH_2\cdot CO_2H$, HO_2C, OH]

Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 250—255°. Löst sich zu etwa 2% in siedendem Wasser. — Gibt mit Bromwasser 2.4.6-Tribrom-3-oxy-phenylessigsäure (S. 189). Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° entsteht 3-Oxy-phenylessigsäure (S. 189).

Triäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = HO\cdot C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem durch Kondensation von Glutaconsäurediäthylester mit Natriumäthylat entstehenden Cyclohexenon-dicarbonsäure-essigsäure-triäthylester (Syst. No. 1368a) durch Oxydation mit Brom in Chloroformlösung (v. P., B., O., *B.* **37**, 2119). — (Wurde nicht ganz rein erhalten.) Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Soda. Mit $FeCl_3$ entsteht eine kirschrote Färbung. $KMnO_4$ wird nicht entfärbt.

Triäthylester der Methyläthersäure $C_{17}H_{22}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Triäthylester (s. o.) durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali oder besser mit Diazomethan in methylalkoholisch-ätherischer Lösung (v. P., B., O., *B.* **37**, 2120). — Nadeln. F: 78°.

Triäthylester des Acetats $C_{18}H_{22}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen des Triäthylesters $HO\cdot C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. o.) mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin im Wasserbade (v. P., B., O., *B.* **37**, 2120). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59°.

2. ***6-Oxy-4-methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.2.3), 6-Oxy-4-methyl-hemimellitsäure, Cochenillesäure*** $C_{10}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Carminsäure (Syst. No. 4866) mit Kaliumpersulfat in Gegenwart von wäßr. Alkali, neben anderen Produkten (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 688, 1731). Beim Erhitzen der Lösung von 4-Oxy-6-methyl-2.3-dicarboxy-phenylglyoxylsäure $HO\cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)_2\cdot CO\cdot CO_2H$ in konz. Schwefelsäure im Wasserbade (DIMROTH, *B.* **42**, 1625). — *Darst.:*

[Formel: Benzolring mit CO_2H, CO_2H, CO_2H, HO, CH_3]

[1]) Vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von CURTIS, KENNER, *Soc.* **105**, 285.

LIE., V., *B.* **30**, 688; LANDAU, *B.* **33**, 2443; LIE., LINDENBAUM, *B.* **35**, 2910 Anm. — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol durch $CHCl_3$). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, leicht in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser, Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther, CS_2 und $CHCl_3$ (LIE., V., *B.* **30**, 690). Die wäßr. Lösung wird von $FeCl_3$ rot gefärbt (LIE., V., *B.* **30**, 690). — Erhitzt man Cochenillesäure auf 145—170°, so sublimiert sie zum Teil unzersetzt, zum Teil spaltet sie Wasser unter Bildung von Cochenillesäureanhydrid $C_{10}H_6O_6$ (Syst. No. 2625) ab (LIE., LIN., *B.* **35**, 2916). Bei wiederholtem Sublimieren oder längerem Erhitzen auf 250—260° geht Cochenillesäure unter Abspaltung von Wasser und CO_2 in das Anhydrid der 5-Oxy-3-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2) (β-Coccinsäureanhydrid) $C_9H_6O_4$ (Syst. No. 2532) über (LIE., V., *B.* **30**, 1733, 1743). Beim 1-stdg. Erhitzen von Cochenillesäure mit Wasser auf 170° entstehen 5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4) (α-Coccinsäure, S. 512) und 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 227), beim 2—3-stdg. Erhitzen auf 200—210° die letztere Säure (LIE., V., *B.* **30**, 1733, 1743). Mit Bromwasser erhält man 2.4.6-Tribrom-5-oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 227) (LIE., V., *B.* **30**, 690, 1732). — Cochenillesäure ist mit Alkohol und HCl in der Kälte nicht esterifizierbar (LIE., V., *B.* **30**, 1741). Beim Erhitzen von cochenillesaurem Silber mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° werden Methyläther-cochenillesäure-dimethylester (s. u.) und Methyläther-cochenillesäure-trimethylester (s. u.) gebildet (LAN., *B.* **33**, 2444). Bei 4-stdg. Erhitzen von 4 g Cochenillesäure mit 16 ccm Acetylchlorid und 4 ccm Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100° erhält man Acetylcochenillesäureanhydrid $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot(CH_3)(HO_2C)C_6H{<}{CO \atop CO}{>}O$ (Syst. No. 2625) und Acetylcochenillesäure (s. u.) (LIE., LIN., *B.* **35**, 2910, 2917). Erhitzt man 3 g Cochenillesäure mit 12 g Acetylchlorid 10 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100°, so wird neben Acetylcochenillesäure Essigsäure-[acetylcochenillesäure]-anhydrid (S. 583) gebildet (LIE., LIN., *B.* **35**, 2912, 2917).

$Ag_3C_{10}H_5O_7 + H_2O$. Weißer Niederschlag. Gibt bei 75° das Krystallwasser nicht ab (LIE., V., *B.* **30**, 1740). — $Ca_3(C_{10}H_5O_7)_2 + 7H_2O$ (bei 130°). Nadeln (aus Wasser). Wird erst bei 180° wasserfrei (LIE., V., *B.* **30**, 1740). — $Ba_3(C_{10}H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (bei 130°). Nadeln (aus Wasser). Wird erst bei 180° wasserfrei (LIE., V., *B.* **30**, 1741). — $Pb_2C_{10}H_4O_7$ (LANDAU, *B.* **33**, 2444).

6-Acetoxy-4-methyl-hemimellitsäure, Acetylcochenillesäure $C_{12}H_{10}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)_3$. *B.* Neben Essigsäure-[acetylcochenillesäure]-anhydrid (S. 583) bei 10-stdg. Erhitzen von 3 g Cochenillesäure mit 12 g Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **35**, 2912, 2917). Neben Acetylcochenillesäureanhydrid (Syst. No. 2625) bei 4-stdg. Erhitzen von 4 g Cochenillesäure mit 16 ccm Acetylchlorid und 4 ccm Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100° (LIE., LIN., *B.* **35**, 2910, 2917). Durch Einw. feuchter Luft auf Essigsäure-[acetylcochenillesäure]-anhydrid oder Acetylcochenillesäureanhydrid (LIE., LIN., *B.* **35**, 2913, 2915). — Krystallisiert mit $^1/_4$ Mol. Benzol in glasglänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern und bei 80° in Acetylcochenillesäureanhydrid übergehen (LIE., LIN., *B.* **35**, 2917). Beim Erhitzen der aus Eisessig unkrystallisierten Säure auf 115° bis zur Gewichtskonstanz wird Cochenillesäureanhydrid gebildet (LIE., LIN., *B.* **35**, 2915).

6-Methoxy-4-methyl-hemimellitsäure-dimethylester, Methyläthercochenillesäure-dimethylester $C_{13}H_{14}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben Methyläthercochenillesäure-trimethylester (s. u.) durch 8-stdg. Erhitzen eines Gemisches von cochenillesaurem Silber und Ag_2O mit CH_3I auf 100° (LANDAU, *B.* **33**, 2445). — Nadeln (aus Methylalkohol + Wasser). Schmilzt lufttrocken bei 58—62°. Wird im Vakuum wasserfrei und schmilzt dann, nach vorhergehendem Erweichen bei 80°, bei 85—87°. — Liefert beim Verseifen mit 5%igem Barytwasser oder 25%igem wäßr. Kali Cochenillesäure.

6-Acetoxy-4-methyl-hemimellitsäure-dimethylester, Acetyl-cochenillesäure-dimethylester $C_{14}H_{14}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von Acetylcochenillesäure-methylester-anhydrid (Syst. No. 2625) mit wasserfreiem Methylalkohol (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **35**, 2912). — Krystalle (aus Äther). F: 149°.

6-Oxy-4-methyl-hemimellitsäure-trimethylester, Cochenillesäure-trimethylester $C_{13}H_{14}O_7 = HO\cdot C_6H(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch 24—30-stdg. Einw. kalter $^n/_{10}$-Natronlauge auf Acetylcochenillesäure-trimethylester (S. 583) (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **35**, 2914). — Nadeln (aus Wasser). F: 136—138°. Gibt mit $FeCl_3$ eine gelbliche Trübung.

6-Methoxy-4-methyl-hemimellitsäure-trimethylester, Methyläthercochenillesäure-trimethylester $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3\cdot O\cdot C_6H(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von cochenillesaurem Silber oder von Methyläthercochenillesäure-dimethylester (s. o.) mit Ag_2O und CH_3I im geschlossenen Rohr auf 100° (LANDAU, *B.* **33**, 2444, 2446). — *Darst.* Man erhitzt die trockne Mischung von 1 Mol.-Gew. Cochenillesäure mit 3—4 Mol.-Gew. Silberoxyd und überschüssigem Methyljodid 25 Stdn. auf 100° (LIEBERMANN, LANDAU,

B. **34**, 2154). — Nadeln oder Blättchen (aus Methylalkohol und Wasser). F: 111—113° (LAND.). — Liefert bei der Verseifung mit 5%igem Barytwasser oder 25%igem wäßr. Kali Cochenillesäure (LAND.). Die Kondensation mit Essigsäuremethylester in Gegenwart von Natrium führt zum Methoxy-dioxo-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-dimethylester $CH_3 \cdot O_2C \cdot (CH_3 \cdot O)(CH_3)C_6H<_{CO}^{CO}>CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 1475) (LAND.).

6-Acetoxy-4-methyl-hemimellitsäure-trimethylester, Acetyl-cochenillesäure-trimethylester $C_{15}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Acetylcochenillesäure mit ihrem $1^1/_2$-fachen Gewicht Silberoxyd und stark überschüssigem CH_3I auf 100° (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **35**, 2913). — Nadeln (aus verd. Essigsäure), Prismen (aus Benzol durch Ligroin). F: 106—108°. Sehr leicht löslich in Benzol und Methylalkohol.

6-Äthoxy-4-methyl-hemimellitsäure-monoäthylester, Äthyläthercochenillesäure-monoäthylester $C_{14}H_{16}O_7 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder **6-Oxy-4-methyl-hemimellitsäure-diäthylester, Cochenillesäure-diäthylester** $C_{14}H_{16}O_7 = HO \cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man setzt cochenillesaures Silber mit C_2H_5I um und behandelt das erhaltene Öl mit sehr verd. Alkali (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **30**, 1741). — Nadeln oder Blättchen. F: 136—137°. Gibt mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung.

Essigsäure-[6-acetoxy-4-methyl-hemimellitsäure]-anhydrid, Essigsäure-[acetyl-cochenillesäure]-anhydrid $C_{14}H_{12}O_9 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 3 g Cochenillesäure mit 12 g Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **35**, 2912). — Wasserklare Krystalle. F: 230° (Zers.). — Geht beim Stehen an der Luft rasch, im Exsiccator langsamer in Acetylcochenillesäure über.

3. ***4-Oxy-2-methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), 4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure*** $C_{10}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natrium-acetondicarbonsäurediäthylester (Bd. III, S. 791) auf α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 878) und Kochen des entstandenen Triäthylesters mit überschüssiger Natronlauge (ERRERA, *B.* **32**, 2781, 2787; *G.* **31** I, 145, 154). — Nadeln mit 2 Mol. H_2O (aus Wasser). Die entwässerte Säure schmilzt, rasch erhitzt, bei etwa 257° unter Gasentwicklung, erstarrt dann wieder und schmilzt aufs neue gegen 280°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Essigsäure, unlöslich in Äther und Chloroform. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung rotviolett. — Bei der Einw. von Brom auf die kalte wäßr. Lösung entstehen 2.4.6-Tribrom-m-kresol (OH = 1) und 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, während sich in Essigsäure fast ausschließlich letztere Verbindung bildet. — $NaC_{10}H_7O_7 + 3H_2O$. Krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Wird bei 100° wasserfrei.

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H (oben), CH_3, CO_2H (rechts), OH (unten), HO_2C (links)]

4-Äthoxy-2-methyl-trimesinsäure $C_{12}H_{12}O_7 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)_3$. *B.* Durch Verseifen von 4-Äthoxy-2-methyl-trimesinsäure-monoäthylester (s. u.) oder von 4-Äthoxy-2-methyl-trimesinsäure-triäthylester (S. 584) mit überschüssiger starker Natronlauge (ERRERA, *B.* **32**, 2790; *G.* **31** I, 157). — Scheidet sich aus verdünnteren wäßrigen Lösungen in Nädelchen mit 1 Mol. H_2O ab, aus konz. Lösungen dagegen in wasserfreien Krusten, die bei 242—243° unter Zersetzung schmelzen.

4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure-monoäthylester $C_{12}H_{12}O_7 = HO \cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des 4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure-triäthylesters (S. 584) mit der berechneten Menge wäßr. Natronlauge (E., *B.* **32**, 2787; *G.* **31** I, 153). — Nadeln (aus Wasser), die 1 Mol. H_2O enthalten. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 224° und zersetzt sich unter Entwicklung von CO_2 und Bildung einer nach Kresol riechenden Flüssigkeit, aus welcher bei der Verseifung neben amorphen Substanzen 5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4) erhalten wird. Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in Toluol. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung rotviolett.

4-Äthoxy-2-methyl-trimesinsäure-monoäthylester $C_{14}H_{16}O_7 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen des 4-Äthoxy-2-methyl-trimesinsäure-triäthylesters mit verd. Natronlauge (E., *B.* **32**, 2789; *G.* **31** I, 156). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser. $FeCl_3$ gibt in der wäßr. Lösung einen braunen Niederschlag.

4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_7 = HO \cdot C_6H(CH_3)(CO_2H)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Kochen des Natrium-4-oxy-2-methyl-trimesinsäure-triäthylesters (S. 584) mit Wasser (E., *B.* **32**, 2783; *G.* **31** I, 148). — Krystalle (aus Toluol). Monoklin prismatisch (LA VALLE, *B.* **32**, 2784; *G.* **31** I, 149; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 759). F: 137—138° (E.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther (E.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung stark rotviolett (E.). — Liefert beim Erhitzen im luftverdünnten Raume auf 220—230° 4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure-triäthylester und 5-Oxy-1-methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester; gleichzeitig entwickelt sich viel CO_2

und es geben wenige Tropfen einer nach Kresol riechenden Flüssigkeit über (E.). Gibt beim 5-stdg. Kochen mit 3%iger alkoh. Salzsäure 14% Triäthylester (E.). — $NaC_{14}H_{15}O_7 + 3^1/_2H_2O$. Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 65° im Krystallwasser; wird bei 100° wasserfrei; das wasserfreie Salz sintert gegen 130° und ist bei 150° in eine klebrige Flüssigkeit verwandelt (E.). — $Ba(C_{14}H_{15}O_7)_2 + 4H_2O$. Nädelchen aus Wasser (E.).

4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure-triäthylester $C_{16}H_{20}O_7 = HO \cdot C_6H(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Natrium-acetondicarbonsäurediäthylester und α-[Äthoxymethylen]-acetessigester in Alkohol (E., *B.* **32**, 2781; *G.* **31** I, 145). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (LA VALLE, *B.* **32**, 2782; *G.* **31** I, 146; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 760). F: 47° (E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Ligroin, unlöslich in Wasser (E.). — $NaC_{16}H_{19}O_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser (E.). Beim Kochen mit Wasser entsteht das Natriumsalz des 4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure-diäthylesters (E.).

4-Äthoxy-2-methyl-trimesinsäure-triäthylester $C_{18}H_{24}O_7 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch Kochen der Natriumverbindung des 4-Oxy-2-methyl-trimesinsäure-triäthylesters mit C_2H_5I und Alkohol (E., *B.* **32**, 2788; *G.* **31** I, 155). — Öl. Kp: ca. 365° (Zers.).

3. β-[α-Oxy-2-carboxy-benzyl]-glutarsäure $C_{13}H_{14}O_7 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Die entsprechende Lactonsäure $C_{13}H_{12}O_6$ (Syst. No. 2621) entsteht, wenn man β-[2-Carboxy-benzoyl]-glutarsäure $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (Syst. No. 1370) mit Natriumamalgam unter zeitweiser Neutralisation durch Salzsäure reduziert und die erhaltene Lösung ansäuert; beim Kochen der Lactonsäure mit Ätzalkalien entstehen die Salze der β-[α-Oxy-2-carboxy-benzyl]-glutarsäure (FITTIG, GOTTSCHE, *A.* **314**, 83, 86). — $Ag_3C_{13}H_{11}O_7$. — $Ca_3(C_{13}H_{11}O_7)_2 + 10H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_{13}H_{11}O_7)_2 + 10H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

e) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_7$.

1-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-malonsäure-(3) $C_{14}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel.

[Structural formula: naphthalene ring with OH at position 1, CO_2H at position 2, $CH(CO_2H)_2$ at position 3]

Triäthylester $C_{20}H_{22}O_7 = HO \cdot C_{10}H_5(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des aus 1 Mol.-Gew. Phenylchloracetylen (Bd. V, S. 513) und 2 Mol.-Gew. Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung entstandenen Reaktionsproduktes unter vermindertem Drucke auf 230° (NEF, *A.* **308**, 321). — Nadeln (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). F: 88—89°. Gibt mit $FeCl_3$ grünblaue Färbung. — Geht nach dem Verseifen durch Abspaltung von CO_2 in 3-Methyl-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 667) über.

f) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-26}O_7$.

4.4'.α-Trioxy-triphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3'), 4.4'-Dioxy-triphenylcarbinol-dicarbonsäure-(3.3') $C_{21}H_{16}O_7 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H]_2$.

4''-Nitro-4.4'-dioxy-triphenylcarbinol-dicarbonsäure-(3.3') $C_{21}H_{15}O_9N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Salicylsäure heim Erwärmen mit überschüssiger konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 75803; *Frdl.* **4**, 197). — Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, leicht in Aceton, löst sich in Alkalien tiefblaurot. Fällt durch Säuren hochrot aus. Vereinigt sich mit Disulfit zu einer farblosen Verbindung. Färbt Chrombeize rotviolett.

g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_7$.

Oxy-carbonsäuren $C_{22}H_{16}O_7$.

1. ***α-Oxy-triphenylmethan-tricarbonsäure-(2.4'.4''), Triphenylcarbinol-tricarbonsäure-(2.4'.4'')*** $C_{22}H_{16}O_7 = HO \cdot C(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$. *B.* Durch Oxydation von Di-p-tolylphthalid $C_6H_4<\substack{C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \\ CO - O}>$ (Syst. No. 2471) mit Chromsäure in Eisessig und

dann in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat (LIMPRICHT, *A.* **299**, 295). Bei der Oxydation der 4'.4''-Dimethyl-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 717) mit Kaliumpermanganat (L.). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 165°. Sehr wenig löslich in Benzol, leichter in Alkohol, Methylalkohol und Äther. Bei 180° wird die Säure wieder fest, schmilzt erst wieder bei 304°; sie verliert dabei 1 Mol. Wasser unter Bildung des Lactons $C_{22}H_{14}O_6$ (Syst. No. 2621). — $Ag_2C_{22}H_{14}O_7$. Niederschlag.

Triamid $C_{22}H_{19}O_4N_3 = HO\cdot C(C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2)_3$. *B.* Durch Einw. von Phosphorchlorid auf α-Oxy-triphenylmethan-tricarbonsäure-(2.4'.4'') in CS_2 und Behandlung des entstandenen Chlorids mit konz. Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* **299**, 299). — Prismen. Fast unlöslich in Äther und Benzol. F: 309°.

3'.3''-Dinitro-triphenylcarbinol-tricarbonsäure-(2.4'.4'') $C_{22}H_{14}O_{11}N_2 = HO\cdot C(C_6H_4\cdot CO_2H)[C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Oxydation von Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2471) mit Chromsäure in Eisessig und dann mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (LIMPRICHT, *A.* **299**, 299; vgl. BAEYER, *A.* **354**, 183). — Nicht ganz rein erhalten.

2. ***α-Oxy-triphenylmethan-tricarbonsäure-(4.4'.4''), Triphenylcarbinol-tricarbonsäure-(4.4'.4'')*** $C_{22}H_{16}O_7 = HO\cdot C(C_6H_4\cdot CO_2H)_3$. *B.* Durch Oxydation von Tri-p-tolyl-carbinol (Bd. VI, S. 723) mit CrO_3 in Eisessig (TOUSLEY, GOMBERG, *Am. Soc.* **26**, 1520). — Flockiger Niederschlag. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Petroläther. Verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen.

6. Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_8$.

2.3.5.6-Tetraoxy-benzol-dicarbonsäure-(1.4), Tetraoxyterephthalsäure $C_8H_6O_8 = (HO)_4C_6(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_8 = (HO)_4C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei längerem Einleiten von SO_2 in eine schwach alkal. Lösung von 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 1489) (LÖWY, *B.* **19**, 2388). — Goldgelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 178° (L.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther (L.). Verbindet sich mit Basen (L.). — Liefert mit Essigsäureanhydrid das Tetraacetat (s. u.) (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 2798). Wird in kalter Natronlauge durch Luftsauerstoff in 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester umgewandelt (BÖNIGER, *B.* **22**, 1285). Liefert mit Hydroxylamin das Hydroxylaminsalz des 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylesters $C_{12}H_{12}O_8 + 2H_3N\cdot OH$, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazinsalz des gleichen Esters $C_{12}H_{12}O_8 + 2C_6H_8N_2$ (B.). Verbindet sich direkt mit 4 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 267).

Tetraacetoxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{20}H_{22}O_{12} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_4C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Tetraoxyterephthalsäurediäthylester mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 2798). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 202°.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$.

1. 2.4-Dioxy-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Dioxytrimesinsäure, Resorcin-tricarbonsäure-(2.4.6) $C_9H_6O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2H)_3$.

Diäthylester $C_{13}H_{14}O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen des Triäthylesters (s. u.) mit der berechneten Menge Natronlauge (ERRERA, *B.* **32**, 2794; *G.* **31** I, 163). — Nädelchen mit 1 H_2O (aus alkoholhaltigem Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. F: 150—151°. — $NaC_{13}H_{13}O_8$. Nadeln (aus wenig Wasser).

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Acetondicarbonsäurediäthylesters (Bd. III, S. 791) und Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester (Bd. III, S. 469) in Alkohol (ERRERA, *B.* **32**, 2793; *G.* **31** I, 162). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 104—105°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rotviolett. — Gibt beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge Resorcin-tricarbonsäure-(2.4.6)-diäthylester (s. o.), mit überschüssiger Natronlauge α-Resodicarbonsäure (S. 553).

Monoamid $C_9H_7O_7N = (HO)_2C_6H(CO_2H)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesteramids (s. u.) mit Natronlauge (E., *B.* **32**, 2795; *G.* **31** I, 165). — Flocken. F: ca. 245° (Zers.). Löslich in Essigsäure, sonst fast unlöslich. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. — $BaC_9H_5O_7N + 3H_2O$. Nadeln (aus siedendem Wasser).

Diäthylesteramid $C_{13}H_{15}O_7N = (HO)_2C_6H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (S. 585) und überschüssigem kaltem wäßrigem Ammoniak (E., *B.* **32**, 2795; *G.* **31** I, 164). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218—219°.

2. 3.5-Dioxy-2.4-dicarboxy-phenylessigsäure, Resorcin-dicarbonsäure-(2.4)-essigsäure-(5), Orcintricarbonsäure $C_{10}H_8O_8$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H
HO — ⬡ — $CH_2 \cdot CO_2H$
HO_2C
OH

Trimethylester $C_{13}H_{14}O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acetondicarbonsäuredimethylester (Bd. III, S. 790) auf 170—180° (DOOTSON, *Soc.* **77**, 1198). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 3.5-Dioxy-phenylessigsäure (S. 410).

3.5-Dioxy-2-carboxy-4-carbäthoxy-phenylessigsäure $C_{12}H_{12}O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2H) \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dioxy-2-carboxy-4-carbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester (s. u.) mit alkoh. Kali im Wasserbade (JERDAN, *Soc.* **75**, 821). — Krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. Essigsäure in Krystallplatten, welche an der Luft Essigsäure verlieren. F: 198° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Chloroform. $FeCl_3$ erzeugt in der alkoh. Lösung eine purpurrote Färbung. — $Ag_2C_{12}H_{10}O_8$.

3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure? $C_{14}H_{16}O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-tägiges Stehenlassen des 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-äthylesters (s. u.) mit der 8-fachen Menge 10%iger Natronlauge (v. PECHMANN, WOLMAN, *B.* **31**, 2016). Aus dem 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester durch 2—3 Minuten währendes Kochen mit alkoh. Kali (JERDAN, *Soc.* **75**, 820). — Rhomboedrische Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187° (J.), 183—184° (v. P., W.). Löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol; wird von $FeCl_3$ rot gefärbt (v. P., W.).

3.5-Dioxy-2-carboxy-4-carbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2H)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Magnesium auf Acetondicarbonsäurediäthylester bei Gegenwart von Chloressigsäureäthylester (JERDAN, *Soc.* **75**, 812). — Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Wasser. $FeCl_3$ ruft in alkoh. Lösung eine blauviolette Färbung hervor. — Kann durch längere Einw. von alkoh. Salzsäure in den 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester (s. u.) übergeführt werden.

3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{20}O_8 = (HO)_2C_6H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. JERDAN, *Soc.* **75**, 814. — *B.* Beim allmählichen Eintragen von 21 g Natrium in 100 g abgekühlten Acetondicarbonsäurediäthylester (Bd. III, S. 791) (CORNELIUS, v. PECHMANN, *B.* **19**, 1448). Über die Darst. aus Acetondicarbonsäureester mittels verschiedener Kondensationsmittel s. J., *Soc.* **75**, 809. Neben Acetondicarbonsäurediäthylester durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Acetondicarbonsäure (Bd. III, S. 789) mit Chlorwasserstoff und 2—3-wöchiges Stehenlassen dieser Lösung (v. PECHMANN, WOLMAN, *B.* **31**, 2015). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°; sublimiert teilweise unzersetzt (C., v. P.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalien (C., v. P.). — Bei kurzem Schmelzen mit Kali entsteht die bei 198° schmelzende Orcindicarbonsäure (S. 558) (J.). Wird von Natronlauge in der Kälte zu 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure (s. o.) verseift, in der Wärme in 3.5-Dioxy-phenylessigsäure (S. 410) übergeführt (v. P., W.; vgl. C., v. P.). Kaltes, alkoh. Ammoniak verseift unter Bildung von 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäureamid (v. P., W.). Methylamin liefert ein Gemenge verschiedener Amide, die beim Verseifen in der Kälte eine Säure vom Schmelzpunkt 199° ergeben; Dimethylamin und Anilin sind ohne Einwirkung (v. P., W.).

3.5-Dioxy-2 oder 4-carboxy-4 oder 2-carbäthoxy-phenylessigsäure-amid $C_{12}H_{13}O_7N = (HO)_2C_6H(CO_2H)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Stehenlassen von 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäureamid (s. u.) mit 20—30%iger Natronlauge (v. P., W., *B.* **31**, 2017). — Prismen (aus Alkohol). F: 221—222°. $FeCl_3$ färbt rot.

3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-amid $C_{14}H_{17}O_7N = (HO)_2C_6H(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 48-stdg. Stehenlassen des 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-äthylesters (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak (v. P., W., *B.* **31**, 2016).

— Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich, außer in Chloroform und Aceton. — $NaC_{14}H_{16}O_7N$. Prismen (aus Alkohol). Wird von Wasser zerlegt.

6 - Nitro - 3.5 - dioxy - 2.4 - dicarbomethoxy - phenylessigsäure - methylester $C_{13}H_{13}O_{10}N = (HO)_2C_6(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren des Trimethylesters der 3.5-Dioxy-2.4-dicarboxy-phenylessigsäure (S. 586) mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 50—60° (DOOTSON, *Soc.* **77**, 1200). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 157—158°. — Gibt bei halbstündigem Kochen mit verd. Natronlauge 6-Nitro-3.5-dioxy-2-carboxy-phenylessigsäure (S. 559).

6-Nitro-3.5-dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester $C_{16}H_{19}O_{10}N = (HO)_2C_6(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem 3.5-Dioxy-2.4-dicarbäthoxy-phenylessigsäure-äthylester durch Nitrieren (D.). — F: 98—99°. — Gibt beim Verseifen 6-Nitro-3.5-dioxy-2-carboxy-phenylessigsäure.

c) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-16}O_8$.

2.3.4.2'.3'.4'- oder 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-α-methyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, α.α-Bis-[2.3.4- oder 3.4.5-trioxy-phenyl]-propionsäure $C_{15}H_{14}O_8 = [(HO)_3C_6H_2]_2C(CH_3) \cdot CO_2H$. Eine Verbindung (hergestellt durch Kondensation von Brenztraubensäure und Pyrogallol mit konz. Schwefelsäure), welcher diese Konstitution zugeschrieben wird („Dipyrogallopropionsäure"), und Derivate derselben s. bei BÖTTINGER, *B.* **16**, 2404.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_8$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_8$.

1. ***5.6.5'.6'-Tetraoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3'), Dehydrodiprotocatechusäure, Diprotocatechusäure*** $C_{14}H_{10}O_8$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. Dehydrodivanillin (Bd. VIII, S. 542) in 10 Tle. geschmolzenes Kalihydrat (TIEMANN, *B.* **18**, 3495). — Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in Äther, etwas löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, auf weiteren Zusatz von sehr verd. Ammoniak blau und schließlich rotviolett.

HO_2C CO_2H / HO OH HO OH

5.6.5'.6'-Tetramethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3'), Dehydrodiveratrumsäure, Diveratrumsäure $C_{18}H_{18}O_8 = (HO_2C)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(CO_2H)$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Dialdehyds $(OHC)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(CHO)$ (Bd. VIII, S. 542) mit siedender 2%iger Permanganatlösung (HÉRISSEY, DOBY, *C.* **1909** II, 1807). — Nadeln. F: 308° (Zers.). Sublimiert in der Nähe des Schmelzpunktes in prächtigen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, sehr wenig löslich in absol. und 95%igem Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol, Eisessig.

Dimethylester $C_{20}H_{22}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2(CO_2 \cdot CH_3)$. *B.* Aus der Dehydrodiveratrumsäure (s. o.) in Methylalkohol durch Dimethylsulfat in Gegenwart von Natriummethylat (HÉRISSEY, DOBY, *C.* **1909** II, 1807). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Sublimiert. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem verd. Alkohol, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Toluol, Eisessig.

2. ***3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x'), Diresorcindicarbonsäure*** $C_{14}H_{10}O_8 = (HO_2C)(HO)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(OH)_2(CO_2H)$. *B.* Bei 13-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl (Diresorcin, Bd. VI, S. 1164) mit 4 Tln. $KHCO_3$ und 4 Tln. Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° (WILL, ALBRECHT, *B.* **17**, 2105). — Pulver. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Ganz unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther. — $K_2C_{14}H_8O_8$. Nadeln. — $BaC_{14}H_8O_8 + 6H_2O$. Nadeln. Mäßig löslich in Wasser. — $Ag_2C_{14}H_8O_8$. Flockiger Niederschlag.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die Arbeit von ELBS, LERCH, *J. pr.* [2] **93**, 3, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_8$.

1. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenylmethan-a.a-dicarbonsäure, Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-malonsäure, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenylmalonsäure*** $C_{15}H_{12}O_8$, s. nebenstehende Formel.

HO-C_6H_3(OH)-C(CO_2H)$_2$-C_6H_3(OH)-OH

Bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-malonsäure-dimethylester, 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-diphenylmalonsäure-dimethylester $C_{19}H_{20}O_8$ = $[(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3]_2C(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Kondensation von Guajacol mit Mesoxalsäuredimethylester in Eisessig in Gegenwart von $ZnCl_2$ in der Hitze (GUYOT, GRY, *Bl.* [4] 7, 906). — Nadeln. F: 177°.

2. ***4.6.4'.6'-Tetraoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3'), 5.5'-Methylen-di-β-resorcylsäure***[1] $C_{15}H_{12}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 3 Tln. β-Resorcylsäure in 10 Tln. Salzsäure (1 Tl. konz. Säure, 5 Tle. Wasser) mit 1 Tl. einer $30^0/_0$igen Formaldehydlösung (CARO, *B.* 25, 944). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 236° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Alkalien.

HO_2C, HO-C_6H_2(OH)-CH_2-C_6H_2(HO)-OH, CO_2H

3. 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{14}O_8$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 3 g der Verbindung $HO_2C\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_2-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 2626) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (LÖWY, *M.* 14, 139). — Gelbe Krystallmasse (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol, schwerer in Ligroin. Wird von wenig $FeCl_3$ kornblumenblau gefärbt. — Oxydiert sich an der Luft. — $BaC_{16}H_{12}O_8 + H_2O$. Krystallinisch.

HO CO_2H, HO-C_6H_2-CH_2-CH_2-C_6H_2-OH, HO_2C OH

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$.

1. 3'.4'-Dioxy-stilben-2.2'.α-tricarbonsäure, α-[2-Carboxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-2-carboxy-phenyl]-acrylsäure $C_{17}H_{12}O_8$, s. nebenstehende Formel.

HO CO_2H, HO-C_6H_2-CH:C(CO_2H)-C_6H_4-CO_2H

3'.4'-Dimethoxy-α-cyan-stilben-dicarbonsäure-(2.2') $C_{19}H_{15}O_6N = (HO_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CH:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzylcyanid-o-carbonsäure (Bd. IX, S. 859) und Opiansäure (Syst. No. 1432) in $30^0/_0$iger Natronlauge (GYR, *B.* 40, 1213). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 194°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin, Toluol. Löslich in H_2SO_4 (schwach gelblich). — Natriumsalz. Nadeln.

2. α.δ-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-α.γ-butadien-β.γ-dicarbonsäure, Bis-[3.4-dioxy-benzal]-bernsteinsäure, α.δ-Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-fulgensäure $C_{18}H_{14}O_8 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Diveratralbernsteinsäure, α.δ-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-fulgensäure $C_{22}H_{22}O_8 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben γ-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-itaconsäure (S. 563) aus Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255), Bernsteinsäureester und alkoholfreiem Natriumäthylat in absol. Äther (STOBBE, *A.* 380, 77). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 220° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid das entsprechende Fulgid $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot CO}{(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C\cdot CO}>O$ (Syst. No. 2569).

3. α.ε-Dioxy-α.ε-diphenyl-β-amylen-β.γ.δ-tricarbonsäure $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CO_2H):C(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ oder γ.ε-Dioxy-α.ε-diphenyl-α-amylen-β.γ.δ-tricarbonsäure $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

B. Durch Kondensation von Citronen-

[1]) Bezifferung der β-Resorcylsäure in diesem Handbuch s. S. 377.

säure mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin unterhalb 140°, neben anderen Produkten (MAYRHOFER, NEMETH, *M.* **24**, 84). — F: 143—144°. Siedet bei 235° unter teilweiser Zersetzung, nachdem bei 110° 1 Mol. H_2O ausgetreten ist. Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, weniger in Äther, kaltem Wasser. — $Ag_3C_{20}H_{15}O_8$. Voluminöser Niederschlag.

Triäthylester $C_{26}H_{30}O_8 = (HO)_2C_{17}H_{13}(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus der Säure in Alkohol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (M., N., *M.* **24**, 85). — Öl. Kp_{12}: 195°.

Diacetat des Triäthylesters $C_{30}H_{34}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{17}H_{13}(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Triäthylester (s. o.) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 160° (M., N., *M.* **24**, 85). — Krystalle. F: 104°.

f) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_8$.

x.x'-[2-Carboxy-benzal]-di-salicylsäure, x'.x''-Dioxy-triphenylmethan-tricarbonsäure-(2.x'.x'') $C_{22}H_{16}O_8 = [HO\cdot C_6H_3(CO_2H)]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus „Disalicylsäurephthalid" $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2}>O$ (Syst. No. 2626) durch Reduktion mit Zink und alkoh. Ammoniak (LIMPRICHT, WIEGAND, *A.* **303**, 287). — Amorphes weißes Pulver, welches bei 145° erweicht, bei 152° erstarrt und dann bei 251° schmilzt. — Bariumsalz. Weißes Pulver.

7. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-12}O_9$.

Cyclohexadien-(x.x)-ol-(x)-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), x-Oxy-Δ^{x}-dihydro-prehnitsäure, Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9 = HO\cdot C_6H_3(CO_2H)_4$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Hydromellitsäure (Bd. IX, S. 1007) oder Isohydromellitsäure (Bd. IX, S. 1007) mit konz. Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **4**, 275; *A.* **166**, 325). — Nadeln. Verliert bei 100° Wasser und geht in eine Verbindung $C_{20}H_{14}O_{17}$ über, die bei 210° schmilzt (B., *B.* **4**, 275). — Wandelt sich leicht durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und durch wäßr. Brom in Prehnitsäure (Bd. IX, S. 997) um (B., *B.* **4**, 275). Sogar beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 100° entsteht Prehnitsäuretetramethylester (B., *B.* **4**, 275). — $Ag_4C_{10}H_4O_9$ (B., *B.* **4**, 275).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_9$.

1. Benzol-malonsäure-(3)-tartronsäure-(1), m-Phenylen-malonsäure-tartronsäure $C_{12}H_{10}O_9 = (HO_2C)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Nitrit des 2.4.6-Trinitro-benzol-malonsäure-(3)-tartronsäure-(1)-tetraäthylesters $C_{20}H_{22}O_{16}N_4 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot C(O\cdot NO)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von symm. Trinitro-m-phenylendimalonsäure-tetraäthylester (Bd. IX, S. 999) mit Salpetersäure (D: 1,38) (JACKSON, BENTLEY, *Am.* **14**, 356). — Citronengelbe Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 111°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Ligroin.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_9$.

1. *β-[2-Oxy-phenyl]-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure, 2-Oxy-benzal-dimalonsäure, Salicylaldimalonsäure* $C_{13}H_{12}O_9 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CO_2H)_2]_2$.

2-Oxy-benzal-bis-cyanessigsäure, Salicylal-bis-cyanessigsäure $C_{13}H_{10}O_5N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CN)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von wenig Natriumäthylat in eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd und 2 Mol.-Gew. Cyanessigsäureäthylester (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 20). Derselbe Diäthylester entsteht ferner aus Salicylaldehyd und Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Piperidin (KNOEVENAGEL,

Arnot, *B.* **37**, 4496), sowie aus Hydrosalicylamid (Bd. VIII, S. 48) und Cyanessigsäureäthylester in alkoh. Lösung (Beccari, *C.* **1902** II, 740). Man verseift den Diäthylester in warmer alkoh. Lösung durch Hinzufügen der berechneten Menge heißen alkoh. Kalis (Bechert). — Die freie Säure ist nicht bekannt. Das Kaliumsalz gibt beim Versetzen seiner wäßr. Lösung mit verd. Schwefelsäure 3-Cyan-cumarin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot CN\\ O—CO\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2619) (Bechert). — Kaliumsalz. Gelbes Krystallpulver (Bechert). — $Ag_2C_{13}H_8O_5N_2$. Gelb (Bechert).

Diäthylester $C_{17}H_{18}O_5N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol). Wird bei 105° wasserfrei (Bechert, *J. pr.* [2] **50**, 21). F: 140° (B., *J. pr.* [2] **50**, 20), 139—140° (Knoevenagel, Arnot, *B.* **37**, 4496). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Kälte, leichter in der Wärme, leicht in Chloroform, unlöslich in Ligroin (K., A.). Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein (K., A.). Bei längerem Stehen von Salicylal-bis-[cyanessigsäure-äthylester] mit wäßr. Kalilauge scheidet sich ein Kaliumsalz aus, das beim Kochen mit verd. Salzsäure Cumarin-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot CO_2H\\ O—CO\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2619) liefert (B.). Kocht man Salicylal-bis-[cyanesigsäure-äthylester] mit verd. Alkali, so spaltet er sich unter Entwicklung von NH_3 und Bildung von Salicylaldehyd (K., A.). Beim Kochen von Salicylal-bis-[cyanessigsäure-äthylester] mit verd. Salzsäure wird eine bei 85—86° schmelzende, stickstofffreie Verbindung erhalten (K., A.).

Verbindung $C_{11}H_8O_3NBr_3$. *B.* Aus Salicylal-bis-[cyanessigsäure-äthylester], gelöst in Chloroform, und überschüssigem Brom (Bechert, *J. pr.* [2] **50**, 27). — Orangerotes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 125—128°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2. ***β-Oxy-β-phenyl-propan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure, [α-Oxy-benzal]-dimalonsäure*** $C_{13}H_{12}O_9 = C_6H_5\cdot C(OH)[CH(CO_2H)_2]_2$.

[α-Oxy-benzal]-bis-[cyanessigsäure-methylester] $C_{15}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5\cdot C(OH)[CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt, wenn bei der Darst. von Benzoylcyanessigsäuremethylester (aus Cyanessigsäuremethylester, Benzoylchlorid und Natriumalkoholat) ein Überschuß von Cyanessigsäuremethylester angewandt und das Reaktionsprodukt nach vollständiger Entfernung des Methylalkohols einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird (Schmitt, *Bl.* [3] **31**, 529). — F: 162°. Unlöslich in Wasser und Äther. Färbt sich mit $FeCl_3$ nicht, mit Alkalien dagegen lebhaft gelb. — Wird durch 5%ige alkoh. Kalilauge in Cyanessigsäuremethylester, Benzoylcyanessigsäuremethylester und Benzoesäure gespalten.

c) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-16}O_9$.

3.4.5.3'.4'.5'.α-Heptaoxy-diphenylmethan-α-carbonsäure, 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenylglykolsäure, 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-benzilsäure $C_{14}H_{12}O_9 = [(HO)_3C_6H_2]_2C(OH)\cdot CO_2H$.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzilsäure $C_{20}H_{24}O_9 = [(CH_3\cdot O)_3C_6H_2]_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 1 Tl. 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzil (Bd. VIII, S. 565) mit 1 Tl. KOH und 20 Tln. Wasser (Marx, *A.* **263**, 255). — Säulen (aus Wasser). F: 175° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Die tiefblaue Lösung in konz. Schwefelsäure geht rasch in ein schmutziges Grün über.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_9$.

1. **3.4.6.4'.6'-Pentaoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')** $C_{14}H_{10}O_9 = (HO_2C)(HO)_2C_6H_2\cdot C_6H(OH)_3(CO_2H)$.

3.4.6.4'.6'-Pentamethoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2') $C_{19}H_{20}O_9 = (HO_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_3(CO_2H)$. *B.* Zur Konstitution vgl. Herzig, Epstein, *M.* **29**, 671. — *B.* Aus dem zugehörigen Dimethylester (S. 591) mit der 4-fachen Gewichtsmenge wäßr.-alkoh. Kali bei 3—4-stdg. Kochen (He., Tscherne, *M.* **29**, 285). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 247—249° (Zers.); schwer löslich in Alkohol (H., T.). — Läßt sich durch Diazomethan in Äther in den Dimethylester verwandeln (H., T.).

Monomethylester $C_{20}H_{22}O_9 = (CH_3\cdot O)_5C_{12}H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dimethylester (s. u.) durch Verseifung mit 1,5 Mol. n/10 wäßr.-alkoh. Kali auf dem Wasserbade (HERZIG, TSCHERNE, *A.* **351**, 29; *M.* **29**, 287). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197—199° (H., T.). — Gibt mit Jodwasserstoffsäure Resoflavin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2843) (H., T., *A.* **351**, 30).

HO·C₆H(O·OC)(CO·O)C₆H·OH with OH (formula: HO-⟨ ⟩<O·OC / CO·O>⟨ ⟩-OH, OH)

Dimethylester $C_{21}H_{24}O_9 = (CH_3\cdot O_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_3(CO_2\cdot CH_3)$. *B.* Aus Resoflavin mit viel überschüssigem Kali und Dimethylsulfat (HERZIG, TSCHERNE, *M.* **29**, 288 Anm.). Durch 20-stdg. Erhitzen von Resoflavintrimethyläther (Syst. No. 2843) mit methylalkoholischem Kali und Methyljodid (H., T., *A.* **351**, 28). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 132—134°; sehr leicht löslich in Alkohol (H., T., *A.* **351**, 29). — Wird durch Jodwasserstoffsäure entmethyliert und in Resoflavin übergeführt (H., T., *A.* **351**, 30). Wird von stärkerem wäßrig-alkoholischem Kali auf dem Wasserbade in die Pentamethoxydiphenyldicarbonsäure, mit verdünnterem Kali in deren Monomethylester übergeführt (H., T., *M.* **29**, 281). Gibt mit einem Gemisch von Alkohol und konz. Schwefelsäure ein partiell methyliertes Resoflavin, welches bei Behandlung mit Diazomethan vollständig methyliertes Resoflavin liefert (H., EPSTEIN, *M.* **29**, 672).

2. **2.4.6-Trioxy-benzol-tri-crotonsäure-(1.3.5), Phloroglucin-tri-crotonsäure** $C_{18}H_{18}O_9 = (HO)_3C_6[C(CH_3):CH\cdot CO_2H]_3$. *B.* Das Lacton $C_{18}H_{12}O_6$ dieser Säure (Syst. No. 2961) entsteht neben 5.7-Dioxy-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2532) bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und 3 Mol.-Gew. Acetessigester in konz. Schwefelsäure; man fällt mit Wasser, kocht das gefällte Lacton mit Alkohol aus und löst es in Alkali (HANTZSCH, ZÜRCHER, *B.* **20**, 1330). — Amorph. Verliert schon an der Luft langsam Wasser. Geht bei 140° rasch in das Lacton über. — $Na_3C_{18}H_{15}O_9 + 6H_2O$. Körniges Pulver. Wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Natronlauge gefällt.

8. Oxy-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-12}O_{10}$.

Cyclohexadien-(1.4-oder 2.5)-diol-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), 3.6-Dioxy-$\Delta^{1.4}$-oder $\Delta^{2.5}$-dihydropyromellitsäure $C_{10}H_8O_{10}$ = $HO\cdot HC\!<\!\begin{matrix}C(CO_2H):C(CO_2H)\\C(CO_2H):C(CO_2H)\end{matrix}\!>\!CH\cdot OH$ oder $HO\cdot C\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(CO_2H)\\C(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!C\cdot OH$.

Vgl. auch die Derivate der Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5) $OC\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\\CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!CO$ (Syst. No. 1392).

3.6-Diacetoxy-dihydropyromellitsäure-tetramethylester $C_{18}H_{20}O_{12} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Behandeln des Diacetoxy-pyromellitsäure-tetramethylesters (S. 592) in Methylalkohol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (NEF, *Am.* **12**, 403; *A.* **258**, 292). Aus der Dinatriumverbindung des Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetramethylesters (Syst. No. 1392) und Acetylchlorid (N.). — Scheidet sich aus heißem Methylalkohol bei sehr langsamem Abkühlen unter Vermeidung von Erschütterung in langen Nadeln ab, die aber leicht in ein lockeres Pulver übergehen. F: 173°. Sublimiert unzersetzt. — Wird in äther. Lösung von trocknem Brom in Dioxy-pyromellitsäure-tetramethylester übergeführt.

3.6-Diacetoxy-dihydropyromellitsäure-tetraäthylester $C_{22}H_{28}O_{12} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylesters (Syst. No. 1392) und Acetylchlorid (NEF, *Am.* **11**, 14). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt. Löst sich in verd. Natronlauge und in Sodalösung.

3.6-Dibenzoyloxy-dihydropyromellitsäure-tetraäthylester $C_{32}H_{32}O_{12} = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2\cdot C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Analog dem Tetramethylester des Diacetats. — Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Essigester). Monoklin (MUTHMANN, *Am.* **12**, 406; *A.* **258**, 296). F: 135°; unzersetzt flüchtig (NEF, *Am.* **12**, 406; *A.* **258**, 295). — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Brom in verd. CS_2-Lösung Dibenzoyloxy-pyromellitsäure-tetraäthylester (S. 593) (N.).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$.

1. 3.6-Dioxy-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Dioxypyromellitsäure, Hydrochinontetracarbonsäure $C_{10}H_6O_{10} = (HO)_2C_6(CO_2H)_4$. *B.* Der Tetraäthylester entsteht: aus der Dinatriumverbindung des Acetondicarbonsäurediäthylesters mit Jod (v. PECHMANN, WOLMAN, *B.* **30**, 2570); beim Behandeln von Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester (Syst. No. 1392) mit Brom in CS_2-Lösung (NEF, *A.* **237**, 30, 36) oder mit Jod in Gegenwart von Alkali (v. P., W.); beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Chinontetracarbonsäuretetraäthylesters (Syst. No. 1392) mit Zinkstaub (N., *A.* **237**, 29, 31); man verseift den Ester durch Erwärmen mit dem Doppelten der berechneten Menge Kalilauge auf dem Wasserbade (N., *A.* **237**, 32). — Gelbe Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (bei 100°); zersetzt sich beim Erhitzen auf 150°; ziemlich leicht löslich in Wasser, sonst schwer in den üblichen Lösungsmitteln; die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt (N., *A.* **237**, 33). — Gibt beim Erhitzen auf 300—350° das Anhydrid $O<^{OC}_{OC}>C_6(OH)_2<^{CO}_{CO}>O$ (Syst. No. 2843) (N., *A.* **258**, 282). Liefert mit $KClO_3$ + HCl Chloranil (Bd. VII, S. 636); überschüssiges Bromwasser oxydiert zu Chinon und Bromanil (N., *A.* **258**, 284). Beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin in Wasser entsteht N.N'-Diphenyl-benzodipyrazolon-dicarbonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4173) (N., *A.* **258**, 277). — Natriumsalz. Prismen, die sich sehr schwer in Natronlauge lösen (N., *A.* **237**, 34). — $Ag_4C_{10}H_2O_{10}$. Citronengelber flockiger Niederschlag, der bei raschem Erhitzen verpufft (N., *A.* **237**, 33).

$C_6H_5\cdot N<^{CO—HC<^{C}}_{N=\!=C—C}$ … H, CO—N·C_6H_5, C=N, C=C·CO_2H, CO_2H

Dioxypyromellitsäure-tetramethylester $C_{14}H_{14}O_{10} = (HO)_2C_6(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetramethylester (Syst. No. 1392) (NEF, *A.* **258**, 318) oder aus 3.6-Diacetoxy-dihydropyromellitsäure-tetramethylester (S. 591) mit Brom (N., *A.* **258**, 293). — Gelbe Körner (aus Methylalkohol). F: 207°. Unzersetzt flüchtig.

Dimethoxypyromellitsäure-tetramethylester $C_{16}H_{18}O_{10} = (CH_3\cdot O)_2C_6(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Dioxypyromellitsäure-tetramethylesters mit überschüssigem Methyljodid auf 100° im geschlossenen Rohr (NEF, *A.* **258**, 290). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 135°. Unzersetzt flüchtig.

Diacetoxypyromellitsäure-tetramethylester $C_{18}H_{18}O_{12} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Übergießen der Dinatriumverbindung des Dioxypyromellitsäure-tetramethylesters mit Acetylchlorid (NEF, *A.* **258**, 291). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 147°. Unzersetzt flüchtig.

Dioxypyromellitsäure-tetraäthylester $C_{18}H_{22}O_{10} = (HO)_2C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* s. im Artikel Dioxypyromellitsäure. — Krystallisiert in zwei verschiedenen, monoklin-prismatischen Formen (MUTHMANN, *Soc.* **53**, 449; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 757. 761), in gelblichgrünen Nadeln oder hellgelben Tafeln. Beide Formen schieden sich im Winter aus einer Lösung in CS_2 aus, während im Sommer nur die gelblichgrünen Nadeln entstanden; werden die Nadeln auf 111° bis 115° erhitzt, so erleiden sie eine Umwandlung und schmelzen bei 133,2—133,6°; die hellgelben Tafeln wandeln sich durch Erhitzen auf 64° um: sie fangen dann bei 123—124° an zu schmelzen, erstarren teilweise und schmelzen endlich bei 128,5° (M., *Soc.* **53**, 450). Sublimierbar (NEF, *A.* **237**, 31; *Soc.* **53**, 448). Leicht löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in verd. Natronlauge (N., *A.* **237**, 31; *Soc.* **53**, 448). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt (N., *A.* **237**, 31; *Soc.* **53**, 448). — Wird von Salpetersäure (D: 1,4) zu Chinontetracarbonsäuretetraäthylester oxydiert (N., *A.* **237**, 31; *Soc.* **53**, 448), ebenso durch Natronlauge und Brom (N., *Am.* **11**, 10). Mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure entsteht Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester (N., *A.* **237**, 35; *Soc.* **53**, 455). Verbindet sich weder mit NH_3O noch mit Brom (N., *Am.* **11**, 8, 9). Bei 6-stdg. Erhitzen der alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht N.N'-Diphenyl-benzodipyrazolon-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 4173) (N., *Am.* **11**, 8). — $Na_2C_{18}H_{20}O_{10}$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten durch Vermischen einer Benzollösung des Esters mit Natriumäthylat (N., *Am.* **11**, 10). Schwer löslich in Alkohol.

Oxymethoxypyromellitsäure-tetraäthylester $C_{19}H_{24}O_{10} = CH_3\cdot O\cdot C_6(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Das Natriumsalz wird als Zwischenprodukt bei der Einw. von CH_3I auf das Dinatriumsalz des Dioxypyromellitsäuretetraäthylesters erhalten (NEF, *Am.* **11**, 12). — $NaC_{19}H_{23}O_{10}$ (bei 110°). Gelbe, grün fluorescierende Tafeln. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser (N., *A.* **258**, 289).

Dimethoxypyromellitsäure-tetraäthylester $C_{20}H_{26}O_{10} = (CH_3 \cdot O)_2C_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus Dioxypyromellitsäuretetraäthylester, Natriumäthylat und CH_3I (NEF, *Am.* **11**, 12). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (ROSICKÝ, *Z. Kr.* **46**, 368; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 761). F: 95° (N.). Unzersetzt flüchtig (N.). D: 1,276 (R.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (N.). Verbindet sich weder mit Brom noch mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin (N.).

Diacetoxypyromellitsäure-tetraäthylester $C_{22}H_{26}O_{12} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus dem trocknen Dinatriumsalz des Dioxypyromellitsäuretetraäthylesters und Acetylchlorid (NEF, *Am.* **11**, 13). — Tafeln (aus Alkohol). F: 120°. Unzersetzt flüchtig.

Dibenzoyloxypyromellitsäure-tetraäthylester $C_{32}H_{30}O_{12} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Man löst Dioxypyromellitsäuretetraäthylester in Natronlauge und schüttelt die Lösung mit Benzoylchlorid (NEF, *A.* **258**, 294). — Tafeln (aus Alkohol). F: 157°.

2. 2.5-Dioxy-benzol-dimalonsäure-(1.4), Hydrochinon-dimalonsäure-(2.5) $C_{12}H_{10}O_{10}$, s. nebenstehende Formel.

$(HO_2C)_2CH \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ [Formel: OH, HO]

3.6-Dichlor-hydrochinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester $C_{20}H_{24}O_{10}Cl_2 = (HO)_2C_6Cl_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von 3.6-Dichlor-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester mit Zinkstaub und Eisessig (STIEGLITZ, *Am.* **13**, 39). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Lösung in Kalilauge ist dunkelviolett. Wird von $FeCl_3$ zu 3.6-Dichlor-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester oxydiert.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{10}$.

1. 4.5.6.4'.5'.6'-Hexaoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.5.6.4'.5'.6'-Hexaoxy-diphensäure $C_{14}H_{10}O_{10}$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO_2C, CO_2H; HO—C₆H—C₆H—OH; HO OH HO OH]

Monolacton (Luteosäure) $C_{14}H_8O_9$, s. nebenstehende Formel, s. Syst. No. 2626.

[Formel: OH; CO·O; HO, OH; HO OH, CO_2H]

Dilacton (Ellagsäure) $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$, s. nebenstehende Formel, s. Syst. No. 2843.

[Formel: OH; CO·O; HO, $OH + 2H_2O$; O·OC; HO]

6-Oxy-4.5.4'.5'.6'-pentamethoxy-diphensäure $C_{19}H_{20}O_{10} = HO_2C \cdot C_6H(OH)(O \cdot CH_3)_2 \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pentamethylätherluteosäuremethylester (Syst. No. 2626) mit heißer alkoh. Kalilauge (HERZIG, POLAK, *M.* **29**, 275). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 200—203° unter Schäumen; sehr wenig löslich in Äther. — Gibt mit überschüssigem Diazomethan den Dimethylester der 4.5.6.4'.5'.6'-Hexamethoxy-diphensäure (s. u.).

4.5.6.4'.5'.6'-Hexamethoxy-diphensäure $C_{20}H_{22}O_{10} = HO_2C \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_3 \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Dimethylester (s. u.) mit heißer alkoh. Kalilauge (HERZIG, POLAK, *M.* **29**, 270). — Krystalle (aus Alkohol). F: 240°. Sehr wenig löslich in Äther. — Gibt mit Diazomethan den zugehörigen Dimethylester (s. u.), durch Entmethylierung mit HI Ellagsäure (Syst. No. 2843).

Dimethylester $C_{22}H_{26}O_{10} = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_3 \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5.6.4'.5'.6'-Hexamethoxy-diphensäure (s. o.) und Diazomethan (HERZIG, POLAK, *M.* **29**, 272). Aus dem Tetramethyläther der Ellagsäure, KOH und CH_3I auf dem Wasserbade (H., P., *M.* **29**, 268). — Existiert in zwei Modifikationen. Scheidet sich aus konz. alkoh. Lösung in groben Krystallen vom Schmelzpunkt 109—110° und aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 90—95° aus; die niedrigschmelzende Form geht beim Verreiben mit der hochschmelzenden in diese über (H., P.). — 4.5.6.4'.5'.6'-Hexamethoxy-diphensäure-dimethylester zersetzt sich teilweise bei der Destillation im Vakuum. Gibt mit Alkohol + konz. Schwefelsäure eine partiell methylierte Ellagsäure (gelbliches Krystallpulver, das bis 300° nicht schmilzt), die durch folgeweises Behandeln mit Diazomethan und mit KOH und Dimethylsulfat wieder in das Ausgangsprodukt übergeht (HERZIG, EPSTEIN, *M.* **29**, 674).

2. **4.5.6.4'.5'.6'-Hexaoxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2'), 2.2'-Methylen-di-gallussäure** $C_{15}H_{12}O_{10}$, s. nebenstehende Formel. Über die Art der Isomerie der unter a) bis d) aufgeführten Methylendigallussäuren läßt sich nichts aussagen (MÖHLAU, Privatmitt.). Die beiden amorphen Methylendigallussäuren sind möglicherweise als Polymere der krystallinischen aufzufassen (M., KAHL, *B.* **31**, 266).

a) Leichtlösliche krystallinische Methylendigallussäure $C_{15}H_{12}O_{10}$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch von 100 g Gallussäure, 40 g 40%/$_0$iger Formaldehydlösung und 1500 g (einer durch Vermischen von 1 Tl. konz. Salzsäure mit 4 Tln. Wasser hergestellten) verd. Salzsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten, wäscht mit Wasser, kocht darauf den Niederschlag mit Wasser aus und filtriert wieder. Aus dem Filtrat krystallisiert in einigen Tagen die leicht lösliche Methylendigallussäure in weißen Nadeln aus (MÖHLAU, KAHL, *B.* **31**, 261). — Nädelchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft braunrot. Liefert beim Erhitzen mit wenig Wasser und etwas konz. Salzsäure ein Anhydrid $C_{30}H_{22}O_{19}$ (s. u.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Nitrosylschwefelsäure kirschrot gefärbt.

Anhydrid $C_{30}H_{22}O_{19}$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen der leicht löslichen krystallinischen Methylendigallussäure im geschlossenen Rohr mit wenig Wasser und einigen Tropfen konz. Salzsäure auf 110° (M., K., *B.* **31**, 262). — Rötliche Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Nitrosylschwefelsäure dunkelrot gefärbt.

b) Schwerlösliche krystallinische Methylendigallussäure $C_{15}H_{12}O_{10}$. *B.* Man löst 100 g Gallussäure in 1125 g Wasser in siedendem Wasserbade und fügt 375 g konz. Salzsäure und 60 g 40%/$_0$ige Formaldehydlösung hinzu; man erwärmt, bis der sich bildende, aus der leicht löslichen und der schwer löslichen krystallinischen Methylendigallussäure bestehende Niederschlag nicht mehr zunimmt, läßt dann erkalten, wäscht aus und kocht dann den Niederschlag mit Wasser aus und wäscht ihn zum Schluß mit Alkohol und mit Äther (MÖHLAU, KAHL, *B.* **31**, 260; vgl. CARO, *B.* **25**, 946). — Nädelchen (aus Alkohol). Schwärzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol; die Lösung in Ätzalkalien färbt sich an der Luft rot; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Nitrosylschwefelsäure kirschrot gefärbt (M., K., *B.* **31**, 260). Liefert beim Erhitzen mit Alkohol ein Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$ (s. u.) (M., K., *B.* **31**, 260). Oxydiert sich in konz. Schwefelsäure zur Trioxyfluorondicarbonsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2626) (M., K., *B.* **31**, 267).

Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$ (vielleicht von nebenstehender Formel). *B.* Durch Kochen der gesättigten alkoh. Lösung der schwerlöslichen krystallinischen Methylendigallussäure (s. o.) oder bei 1-stdg. Erhitzen der Säure mit 95%/$_0$igem Alkohol auf 105° (M., K., *B.* **31**, 260). — Kryställchen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in kohlensauren und ätzenden Alkalien. — Die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Nitrosylschwefelsäure erdbeerrot gefärbt.

c) Leichtlösliche amorphe Methylendigallussäure $C_{15}H_{12}O_{10}$. *B.* Aus der leicht löslichen krystallinischen Methylendigallussäure durch monatelanges Stehen mit HCl-haltigem Wasser (MÖHLAU, KAHL, *B.* **31**, 262). Findet sich in den wäßr. Auszügen von der Darst. der schwerlöslichen krystallinischen Methylendigallussäure nach einwöchigem Stehen (M., K., *B.* **31**, 262). Entsteht auch bei der Darst. der schwerlöslichen amorphen Methylendigallussäure neben dieser (M., K., *B.* **31**, 262). — Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Nitrosylschwefelsäure rotviolett gefärbt. Die Säure liefert beim längeren Erhitzen mit Alkohol ein Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$ (s. u.). Geht beim Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure in die schwerlösliche amorphe Methylendigallussäure (s. u.) über. — Das Phenylhydrazinsalz ist in Alkohol sehr leicht löslich und amorph.

Anhydrid $C_{15}H_{10}O_9$. *B.* Durch längeres Erhitzen der leichtlöslichen amorphen Methylendigallussäure mit Alkohol auf dem Wasserbade (M., K., *B.* **31**, 263). — Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in ätzenden, schwieriger in kohlensauren Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Nitrosylschwefelsäure kirschrot gefärbt.

d) Schwerlösliche amorphe Methylendigallussäure $C_{15}H_{12}O_{10}$. *B.* Man erhitzt rohes Methylendiacetat mit dem gleichen Gewicht Wasser im geschlossenen Rohr 6—12 Stdn. auf 100° und erhitzt die so erhaltene Flüssigkeit mit Gallussäure und konz. Salzsäure (BAEYER, *B.* **5**, 1096), oder man löst 20 g Gallussäure in heißem Wasser, versetzt die kalte Lösung mit 40 ccm 40%/$_0$iger Formaldehydlösung und fügt konz. Salzsäure bis zur beginnenden Trübung hinzu; beim Erkalten scheidet sich ein amorphes Produkt ab, welches zur Entfernung von leicht löslicher amorpher Methylendigallussäure mehrere Male mit Wasser auf dem Wasser-

bade digeriert wird (MÖHLAU, KAHL, *B.* **31**, 263; vgl. KLEEBERG, *A.* **263**, 285). Entsteht auch aus leicht löslicher amorpher Methylendigallussäure durch Erhitzen mit Formaldehyd und HCl auf dem Wasserbade (M., KA., *B.* **31**, 263). — Amorph. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (M., KA.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, leicht in Alkalien (M., KA.). — Geht beim Eintragen in siedende verd. Schwefelsäure, beim Kochen mit Alkohol oder beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf dem Wasserbade in das Anhydrid (s. u.) über (M., KA.; vgl. BAE.; KL.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Ammoniak ein krystallinisches Salz $C_{15}H_{12}O_{10}+NH_3$ (KL.; vgl. M., KA.). Mit alkoh. Phenylhydrazinlösung entsteht ein in Nadeln krystallisierendes Salz $C_{15}H_{12}O_{10}+2C_6H_8N_2$ (KL.; vgl. M., KA.). — Wismutsalz. Darstellung und medizinische Verwendung: MERCK, D. R. P. 87099; *Frdl.* **4**, 1124.

Anhydrid $C_{30}H_{22}O_{19}$. *B.* Aus der schwer löslichen amorphen Methylendigallussäure (S. 594) beim Eintragen in siedende verdünnte Schwefelsäure, beim Kochen mit Alkohol oder beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf dem Wasserbade (MÖHLAU, KAHL, *B.* **31**, 264; vgl. BAEYER, *B.* **5**, 1096; KLEEBERG, *A.* **263**, 285). — Nädelchen, deren Lösung in konz. Schwefelsäure durch Nitrosylschwefelsäure erdbeerrot gefärbt wird (M., KA.).

e) Derivat einer Methylendigallussäure $C_{15}H_{12}O_{10}$, das keiner bestimmten der unter a) bis d) aufgeführten Säuren zugeordnet werden kann.

2.2'-Methylen-di-gallamid $C_{15}H_{14}O_8N_2 = CH_2[C_6H(OH)_3\cdot CO\cdot NH_2]_2$. *B.* Aus Gallamid und Formaldehyd durch siedende verd. Salzsäure (GNEHM, GANSSER, *J. pr.* [2] **63**, 89). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich über 250°. Nur in Pyridin löslich. Färbt sich beim Kochen mit verd. Salzsäure braunrot. Wird von konz. Schwefelsäure rot gelöst, von konz. Natronlauge grün. Auch die Metallsalze sind amorph.

9. Oxy-carbonsäuren mit 11 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_{11}$.

3.4.5.6.4'.5'.6'-Heptaoxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 3.4.5.6.4'.5'.6'-Heptaoxy-diphensäure $C_{14}H_{10}O_{11} = HO_2C\cdot C_6H(OH)_3\cdot C_6(OH)_4\cdot CO_2H$.

3.4.5.6.4'.5'.6'-Heptamethoxy-diphensäure $C_{21}H_{24}O_{11} = HO_2C\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_3\cdot C_6(O\cdot CH_3)_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Dimethylester (s. u.) mit siedender wäßr.-alkoh. Kalilauge (HERZIG, TSCHERNE, v. BRONNECK, *M.* **29**, 292). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 95—100° unter Schäumen, krystallwasserfrei bei 163—167°. Leicht löslich in Benzol und verd. Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Diazomethan den entsprechenden Dimethylester.

Dimethylester $C_{23}H_{28}O_{11} = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_3\cdot C_6(O\cdot CH_3)_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Pentamethyläther der Flavellagsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2843) mit siedender alkoh. Kalilauge und CH_3I oder mit KOH + Dimethylsulfat (HERZIG, TSCHERNE, *A.* **351**, 35; H., TSCH., v. BRONNECK, *M.* **29**, 290). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83—87°.

[Strukturformel: HO, HO·, ·OH, HO, OH; —O—OC—, —CO—O—]

b) Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-20}O_{11}$.

3.4.3'.4'.α-Pentaoxy-diphenylmethan-2.2'.α-tricarbonsäure, 3.4.3'.4'.α-Pentaoxy-2.2'-dicarboxy-diphenylessigsäure, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenylcarbinol-2.2'.α-tricarbonsäure $C_{16}H_{12}O_{11} = [(HO)_2C_6H_2(CO_2H)]_2C(OH)\cdot CO_2H$.

α-Oxy-3.4.3'.4'-tetramethoxy-diphenylmethan-2.2'.α-tricarbonsäure, 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-diphenylcarbinol-2.2'.α-tricarbonsäure $C_{20}H_{20}O_{11} = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)]_2C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 1 Tl. des Tetramethoxydiphthalyls (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2843) mit 5 Tln. KOH und 50 Tln. Alkohol (GOLDSCHMIEDT, EGGER, *M.* **12**, 72). — Krystalle. F: 140°. Wird von konz. Schwefelsäure scharlachrot gefärbt. — $Ba_3(C_{20}H_{17}O_{11})_2 + 5H_2O$. Nadeln.

[Strukturformel: C=C, O, O, CO, OC; $CH_3\cdot O\cdot$, $\cdot O\cdot CH_3$, $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$]

K. Oxo-carbonsäuren.

(Aldehydcarbonsäuren, Ketoncarbonsäuren, Chinoncarbonsäuren.)

Nomenklatur. Es sei auf die Gebräuche für die Benennung der isocyclischen reinen Oxo-Verbindungen (Bd. VII, S. 1—5) und der isocyclischen reinen Carbonsäuren (Bd. IX, S. 1—3), sowie der acyclischen Oxo-carbonsäuren (Bd. III, S. 592—593) verwiesen. Die zahlreichen sich ergebenden Benennungsmöglichkeiten werden durch folgende Beispiele erläutert:

$H_2C<\begin{matrix}CO-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$: Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1), 3-Keto-hexahydrobenzoesäure;

$HO_2C\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CO\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$: Cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Diketo-hexahydroterephthalsäure, Succinylobernsteinsäure;

$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CO\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$: 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-[α-isobuttersäure]-(4), α-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyl]-isobuttersäure, p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(8), Menthon-carbonsäure-(8);

$\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\HO_2C\end{matrix}>CH\cdot C<\begin{matrix}CO-CH\\CH-CO\end{matrix}>C\cdot CH<\begin{matrix}CO\cdot CH_3\\CO_2H\end{matrix}$: Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-bis-[α-acetessigsäure]-(1.4), Chinon-bis-[α-acetessigsäure]-(2.5);

$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\|\quad C(CH_3)_2\quad|\\H_2C-CH-\!\!-\!\!-CH\cdot CO_2H\end{matrix}$: 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), Camphanon-(2)-carbonsäure-(3), Campher-carbonsäure-(3), Camphocarbonsäure;

$C_6H_4(CHO)\cdot CO_2H$ (CHO in o-Stellung zu CO_2H) : 2^1-Oxo-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(2), Phthalaldehydsäure;

$C_6H_4(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (o-Stellung) : 2^2-Oxo-2-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Acetonyl-benzoesäure, Methylbenzylketon-o-carbonsäure, Phenylaceton-o-carbonsäure;

$C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2H$: α-Oxo-phenylessigsäure, Benzoylameisensäure, Phenylglyoxylsäure;

$HO_2C\cdot CH_2\cdot CO-C_6H_4-CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Terephthalyldiessigsäure;

$OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$: β-Oxo-α-phenyl-propionsäure, Phenyl-formyl-essigsäure;

$C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$: γ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Phenacetyl-isobuttersäure, α.α-Dimethyl-γ-phenyl-acetessigsäure;

$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$: γ-Oxo-γ-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, β-Benzoyl-isobernsteinsäure, Phenacylmalonsäure, Propiophenon-ω.ω-dicarbonsäure;

$OHC-C_6H_4-CH:CH\cdot CO_2H$: β-[4-Formyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Formyl-zimtsäure;

$C_6H_4(CO_2H)-CO\cdot CO_2H$ (o-Stellung) : α-Oxo-2-carboxy-phenylessigsäure, 2-Carboxy-benzoylameisensäure, 2-Carboxy-phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäure-o-carbonsäure, Phthalonsäure;

$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$: α-Oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzoyl-benzoesäure, Benzophenon-carbonsäure-(2);

$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$: Benzil-dicarbonsäure-(2.2′), Diphthalylsäure;

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$: δ-Oxo-γ.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenyl-β-benzoyl-isobuttersäure, α-Desyl-propionsäure;

$C_6H_4 <^{CH_2}_{CH(CO_2H)}> CO$: 2-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(1), Hydrindon-(2)-carbonsäure-(1);

$C_6H_4 <^{CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H}_{CO \cdot CH}$: [1.4-Dioxo-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-essigsäure, Naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2);

$C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$: 2-α-Naphthoyl-benzoesäure.

Zu erwähnen ist hier noch, daß manche substituierte Glyoxylsäuren, wie z. B.

$H_2C - C(CH_3) - CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C - CH —— CH \cdot CO \cdot CO_2H$: Campheryl-(3)-glyoxylsäure,

$C_6H_4 <^{C(CO \cdot CO_2H)}_{CH_2}> CH$: [Inden-(1)-yl-(3)]-glyoxylsäure,

$(C_6H_4)_2 CH \cdot CO \cdot CO_2H$: Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure,

in der Original-Literatur als „......oxalsäuren" bezeichnet werden, z. B. „Campheroxalsäure" „Indenoxalsäure", „Fluorenoxalsäure". Korrekter läßt sich der in diesen Verbindungen vorhandene Rest $-CO \cdot CO_2H$ „oxalylsäure" nennen (vgl. KALTWASSER, *B.* **29**, 2273). Auch Verbindungen, die mehrere solche Reste enthalten, können so bequem benannt werden, z. B.

$HO_2C \cdot CO \cdot HC <^{CH_2}_{CH_2}> CH \cdot CO \cdot CO_2H$: Cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3).

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_8O_3$.

1. ***Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_6H_8O_3 = \begin{matrix} H_2C - CO \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$.

Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester $C_7H_{10}O_3 = O:C_5H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Adipinsäuredimethylester und Natrium in Toluol bezw. Natriumamid in Alkohol oder Benzol (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 138; *Bl.* [4] **3**, 434). — Farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Kp_{19}: 105°. D_4^0: 1,145.

Semicarbazon des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylesters $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_5H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 167° (B., L., *C. r.* **146**, 138; *Bl.* [4] **3**, 435).

Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_8H_{12}O_3 = O:C_5H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natrium auf 1 Mol.-Gew. Adipinsäurediäthylester in Gegenwart von etwas Alkohol bei 120° (DIECKMANN, *B.* **27**, 103) oder in Gegenwart von Toluol bei 120—140° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1020). — *Darst.* Man trägt in eine Lösung von **200 g**

Adipinsäurediäthylester in 500 g trocknem Benzol 15 g pulverisiertes Natriumamid ein, erhitzt einige Zeit am Rückflußkühler, trägt weitere 25 g Natriumamid ein, erhitzt 3—4 Stdn. bis zum Aufhören der NH_3-Entwicklung und zersetzt mit Eis und verd. Salzsäure; die abgeschiedene Benzolschicht hebt man ab, verjagt das Benzol, trägt den Rückstand, der außer dem Cyclopentanoncarbonsäureäthylester noch Cyclopentanon und den Mono- und Diäthylester der Adipinsäure enthält, in 10%ige, auf 0° abgekühlte Kalilauge ein, gießt die alkal. Lösung in kalte verd. Salzsäure, zieht das abgeschiedene Öl mit Äther aus und rektifiziert (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [4] **3**, 440). — Man erwärmt 20 g Adipinsäurediäthylester nach Zusatz einiger Tropfen absol. Alkohols mit 4,6 g Natriumdraht auf 100—110° und nach Eintreten der Reaktion noch ½ Stde. auf 120—140°, trägt das zerriebene trockne Reaktionsprodukt in verd. Schwefelsäure, die mit Äther überschichtet ist, ein, wäscht die äther. Lösung mit Sodalösung, behandelt sie dann mit 15%iger Kalilauge, schüttelt die alkal. Flüssigkeit (zur Entfernung von Adipinsäureester) mit Äther aus und säuert mit Schwefelsäure an (DIE., *A.* **317**, 51). — Man bringt 11,5 g Natrium durch Schmelzen unter Toluol und Schütteln zu feiner Verteilung, übergießt es nach Entfernung des Toluols mit einer Lösung von 50 g Adipinsäurediäthylester in 100 ccm Benzol, erhitzt 2 Stdn. am Rückflußkühler, mischt das Produkt mit Äther, zersetzt mit Eis + Salzsäure, wäscht die Benzol-Äther-Lösung, dampft ein und fraktioniert das zurückbleibende Öl (DOBSON, FERNS, PERKIN, *Soc.* **95**, 2015). — Ölige wasserklare Flüssigkeit von eigentümlichem acetessigesterähnlichem Geruch. Ist bei gewöhnlichem Druck fast ohne Zersetzung destillierbar (DIE., *A.* **317**, 52). Kp_{704}: 218°; Kp_{40}: 132°; Kp_{15}: 110°; Kp_{11}: 103—104° (DIE., *A.* **317**, 52); Kp_{30}: 132° (DOB., F., P.); Kp_{22}: 113°; Kp_{15}: 108° (B., L.). D°: 1,0976 (B.). Wird beim Übergießen mit überschüssigem konz. wäßr. Ammoniak oder beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung als Ammoniumsalz gefällt (DIE., *A.* **317**, 57); aus Benzol- oder Chloroformlösung erfolgt mit NH_3 keine Fällung (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 247). Löst sich in der äquimolekularen Menge verd. Alkalilauge klar auf; unlöslich in verd. Alkalicarbonatlösung (DIE., *A.* **317**, 52). Läßt sich aus seinen Lösungen in Äther oder Benzol durch verd. Alkalilauge vollständig ausziehen (DIE., *A.* **317**, 34). Gibt ein Kupfersalz (s. u.) (B.; DIE., *A.* **317**, 54). Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ tief indigoblau (DIE., *A.* **317**, 53). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Alkohol unter Durchleiten von CO_2 Cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (DIE., *A.* **317**, 65). Verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer krystallinischen Verbindung, die schon durch Wasser zersetzt wird (DIE., *A.* **317**, 53). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Alkali: DIE., *A.* **317**, 53. Durch Kochen mit alkoh. Kaliumhydroxyd entsteht adipinsaures Kalium (B.; DIE., *A.* **317**, 57). Beim Stehen mit überschüssigem konz. Ammoniak erfolgt Umwandlung des primär entstandenen Ammoniumsalzes in Adipinsäurediamid und eine bei 100° schmelzende Verbindung; bei Einw. von überschüssigem konz. alkoh. Ammoniak in der Kälte bildet sich 2-Imino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 599) (DIE., *A.* **317**, 57, 58). Bei längerem Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung wird Trimethylenpyrazolon $C_6H_8ON_2$ (Syst. No. 3565) gebildet (DIE., *A.* **317**, 60). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (1:2) erfolgt Bildung von Cyclopentanon (DIE., *A.* **317**, 56). Durch Einw. von Äthylnitrit + Natriumäthylatlösung entsteht α-Oximino-adipinsäurediäthylester (Bd. III, S. 799), durch Einw. von Äthylnitrit + Salzsäure daneben Bisnitrosocyclopentanoncarbonsäureäthylester (s. u.) (DIE., *B.* **33**, 586, 590). Das Natriumsalz liefert mit Methyljodid 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (B.; DIE., *A.* **317**, 67). Durch Einw. von Phenylisocyanat entsteht ein Kondensationsprodukt, das an feuchter Luft in Butan-α.α.δ-tricarbonsäure-α-äthylester-α-anilid $HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1619) übergeht (DIE., *A.* **317**, 61). Mit Phenylhydrazin entsteht unter Wärmeentwicklung das Phenylhydrazon des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters (Syst. No. 2048) (DIE., *A.* **317**, 59).

$Cu(C_8H_{11}O_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung des Esters mit wenig überschüssiger Kupfersulfatlösung und der berechneten Menge wäßr. Ammoniaks (DIE., *A.* **317**, 54). Grüne Krystalle, aus absol. Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O krystallisierend (DIE.). F: 183° (B., *Bl.* [3] **21**, 1021; DIE.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, löslich in kaltem Benzol und Chloroform (DIE.). Wird durch verd. Schwefelsäure unter Abscheidung von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester zerlegt (DIE.). — Bariumsalz. Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (DIE.). — Bleisalz. Krystallinischer Niederschlag (DIE.). — Nickelsalz. Flockiger lichtgrüner Niederschlag (DIE.).

Bisnitrosocyclopentanoncarbonsäureäthylester $C_{16}H_{22}O_8N_2 = \left[\begin{matrix}H_2C-CO\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2\cdot C_2H_5)-\right]_2 N_2O_2$. *B.* Aus Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Äthylnitrit und Salzsäure oder Acetylchlorid bei 0° (DIECKMANN, *B.* **33**, 590). — Weiße Krystalle. Zersetzt sich bei 114° unter lebhafter Gasentwicklung. Sehr wenig löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Chloroform. Die Lösungen färben sich beim Erwärmen blaugrün. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion. — Wird durch alkoh. Kali

oder Natriumäthylatlösung gespalten unter Bildung von α-Oximino-adipinsäure resp. deren Diäthylester.

2-Imino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester bezw. 2-Amino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_8H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:NH) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $\begin{matrix} H_2C\cdot C(NH_2) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Einw. konz. alkoh. Ammoniaks in der Kälte oder schneller beim Erwärmen auf 140—150° (DIECKMANN, *A.* **317**, 37, 58). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 60° (unscharf). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr wenig in Wasser. — Wird durch verd. Säure nach einiger Zeit in der Kälte, schneller beim Erwärmen, unter Abscheidung von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester zersetzt. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ oder $CuSO_4$ allmählich die entsprechenden Metallverbindungen des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-esters.

Semicarbazon des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Weiße Nadeln. F: 143° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1021).

Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Cyan-cyclopentanon-(2) $C_6H_7ON = O:C_5H_7\cdot CN$. *B.* Bei der Destillation des 1-Cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylesters oder seines Imids (Syst. No. 1331a) in Gegenwart von 10%iger Schwefelsäure mit Wasserdampf (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 709). Bei Einw. von verd. Salzsäure auf 2-Imino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-nitril (s. u.) (B., TH., *Soc.* **95**, 710). — Öl. Kp_{773}: 229—230°. Löslich in ca. 20 Vol. kalten Wassers, unlöslich in verd. Alkalien und Alkalicarbonaten. $FeCl_3$ färbt die Lösungen grün. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Cyclopentanon. Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge δ-Cyan-valeriansäure (Bd. II, S. 653). Das Natriumsalz gibt mit Methyljodid 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-nitril. — NaC_6H_6ON. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. Beim Auflösen in Wasser entsteht δ-Cyan-valeriansäure.

2-Imino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Imino-1-cyan-cyclopentan bezw. 2-Amino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Amino-1-cyan-cyclopenten-(1) $C_6H_8N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(:NH) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CN$ bezw. $\begin{matrix} H_2C\cdot C(NH_2) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylatlösung auf α.α'-Dicyan-adipinsäure-diäthylester (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 700). Aus 2-Imino-1-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(3)-äthylester mit Natriumäthylatlösung in geringer Menge (B., TH., *Soc.* **95**, 708). Man löst 2-Imino-1-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(3)-äthylester bei 50° in wäßr. Kalilauge (B., TH., *Soc.* **95**, 708). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von α.δ-Dicyan-butan in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (TH., *Soc.* **95**, 1903). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 147°; Kp_{751}: 271°; schwer löslich in kaltem Äther und kaltem Alkohol (B., TH.). Wird durch verd. Mineralsäuren in 1-Cyan-cyclopentanon-(2) verwandelt (B., TH.).

Semicarbazon des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-nitrils $C_7H_{10}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_7\cdot CN$. Tafeln (aus Alkohol). F: 190° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 710).

2. ***Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_6H_8O_3 = \begin{matrix} OC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (Syst. No. 1331a) (vgl. HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 575) beim Kochen mit 8%iger Schwefelsäure (KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 1646). Aus Cyclopentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester durch Kochen mit Salzsäure (MICHAEL, *B.* **33**, 3758)[1]). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 64—65° (K., P.), 62—64° nach vorherigem Sintern (M.). Kp_{30}: 197° (K., P.). Leicht löslich in Wasser (K., P.; M.) und den meisten organischen Lösungsmitteln (K., P.).

Oxim $C_6H_9O_3N = HO\cdot N:C_5H_7\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-tägiges Stehen einer Lösung von Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) in möglichst wenig Wasser mit einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumhydroxyd (KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 1646). — Farblose Krystalle (aus Äther). F: 141° Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Petroläther.

Semicarbazon $C_7H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_7\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 1647;

---

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von HOPE, *Soc.* **101**, 892.

MICHAEL, *B.* **33**, 3759). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 190° (K., P.). F: 192—193° (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser (M.), leicht in heißem Wasser (K., P.; M.).

Äthylester $C_8H_{12}O_3 = O:C_5H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit 3%iger alkoh. Salzsäure im Wasserbad (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 591). — Farbloses Öl. Kp_{40}: 142—143°.

3. ***1-Methyl-cyclobutanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_6H_8O_3 = OC{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C(CH_3)\cdot CO_2H$. Als solche wurde früher von MICHAEL (*B.* **33**, 3758) eine jetzt als Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) erkannte und unter No. 2 behandelte Säure aufgefaßt.

4. ***1-Äthylon-cyclopropan-carbonsäure-(1), a.a-Äthylen-acetessigsäure*** $C_6H_8O_3 = {}^{H_2C}_{H_2C}{>}C{<}^{CO\cdot CH_3}_{CO_2H}$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Versetzen einer Lösung von 5 g Natrium in 60 g absol. Alkohol erst mit 26 g Acetessigester und dann mit 20 g Äthylenbromid; man erhitzt 8 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 100°, versetzt mit Wasser und fraktioniert das ausgeschiedene Öl; die bei 180—210° siedende, den Ester enthaltende, Fraktion verseift man durch 5-stdg. Kochen mit 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge, verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, verdunstet die Lösung im Wasserbade, säuert den Rückstand mit verd. Schwefelsäure an, schüttelt zehnmal mit Äther aus und dampft die äther. Lösung ein (PERKIN, *Soc.* **47**, 829; FREER, PERKIN, *Soc.* **51**, 829). Zur Reinigung leitet man durch die mit Barytwasser alkalisch gemachte Lösung von 10 g Säure in 200 ccm Wasser CO_2, bis der überschüssige Baryt in Bariumcarbonat übergeführt ist, filtriert, dampft auf ein kleines Volum ein, säuert mit Salzsäure an und extrahiert mit Äther; die nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Säure löst man in überschüssiger K_2CO_3-Lösung, gibt so lange 1%ige Kaliumpermanganatlösung unterhalb 15° hinzu, als noch Entfärbung eintritt, zersetzt überschüssiges Permanganat durch Zusatz von Alkohol, filtriert, dampft auf ein kleines Volum ein, säuert mit Salzsäure an und extrahiert mit Äther (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 863, 864). — Flüssig. Ziemlich leicht löslich in Wasser (P., *Soc.* **47**, 832). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von CO_2 und Äthylon-cyclopropan (Bd. VII, S. 7) (P., *B.* **17**, 1441; *Soc.* **47**, 835; F., P., *Soc.* **51**, 821, 822, 831). Wird durch schwach alkal. Kaliumpermanganatlösung in der Kälte nicht angegriffen (M., P., *Soc.* **59**, 865). Wird von Natriumamalgam erst in 1-[Äthylol-(1¹)]-cyclopropan-carbonsäure-(1) (S. 4) und dann in β-Oxy-α-äthyl-buttersäure (Bd. III, S. 337) umgewandelt (M., P., *Soc.* **59**, 870). Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Wasser in CO_2 und Acetopropylalkohol $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (Bd. I, S. 831) (F., P., *Soc.* **51**, 829). Liefert in Sodalösung mit NaClO Chloroform (P., *Soc.* **47**, 832). Liefert mit Hydrazinhydrat 3-Methyl-4.4-äthylen-pyrazolon-(5) ${}^{H_2C}_{H_2C}{>}C{<}^{C(CH_3):N}_{CO\cdot NH}$ (Syst. No. 3565) (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 60). — $AgC_6H_7O_3$. Aus Nadeln bestehende Warzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (P., *Soc.* **47**, 833).

Oxim $C_6H_9O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_3H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. α.α-Äthylen-acetessigsäure und 4 Mol.-Gew. KOH in wäßr. Lösung mit 1½ Mol. salzsaurem Hydroxylamin unterhalb 30°; man säuert mit Salzsäure an, sättigt mit festem NaCl und schüttelt mit Äther aus (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 868). — Tafeln. Schmilzt bei 157—158° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin.

Äthylester $C_8H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_3H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der α.α-Äthylen-acetessigsäure mit Äthyljodid in Äther (FREER, PERKIN, *Soc.* **51**, 827). Eine weitere Bildung siehe im Artikel α.α-Äthylen-acetessigsäure; zur Reinigung wird der Ester wiederholt fraktioniert (P., *Soc.* **47**, 829; F., P., *Soc.* **51**, 825). — Flüssig. Kp: 195,6—196,6° (F., P., *Soc.* **51**, 827). D_{15}^{15}: 1,04753 (F., P., *Soc.* **51**, 827); $D^{25,2}$: 1,0425 (GLADSTONE, *B.* **19**, 2563; *Soc.* **59**, 293). $n_D^{25,2}$: 1,4441 (G.). Molekularrefraktion und Molekulardispersion: G. Magnetisches Drehungsvermögen: F., P., *Soc.* **51**, 828. — Verbindet sich leicht mit Bromwasserstoffsäure zu α-[β-Brom-äthyl]-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 694) (F., P., *Soc.* **51**, 833). Mit PCl_5 entsteht β-Chlor-α-[β-chlor-äthyl]-crotonsäure-äthylester $CH_3\cdot CCl:C(CH_2\cdot CH_2Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Bd. II, S. 441) (F., P., *Soc.* **51**, 841). Liefert mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon ${}^{H_2C}_{H_2C}{>}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2048) (F., P., *Soc.* **51**, 839).

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_{10}O_3$.

1. *Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), 2-Keto-hexahydrobenzoesäure* $C_7H_{10}O_3 = H_2C<\substack{CH_2-CO\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) in absol. Äther mit Natriumamid behandelt und die so erhaltene Natriumverbindung des Cyclohexanons in der äther. Suspension mit CO_2 umsetzt (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 505). Durch Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit 5%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temp. (DIECKMANN, *A.* **317**, 98). — Blättchen. Schmilzt bei etwa 80° unter Kohlensäureentwicklung (D.). Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ tiefblau (D.). — Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temp. allmählich, schnell beim Erwärmen (auch in wäßr. oder schwach schwefelsaurer Lösung) unter Bildung von Cyclohexanon (D.). Den gleichen Zerfall erleiden die Salze beim Erwärmen (D.). — $AgC_7H_9O_3$. Weißer Niederschlag (K., G.).

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O:C_6H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Pimelinsäurediäthylester (Bd. II, S. 671) mit Natrium und etwas absol. Alkohol auf 120—140° (DIECKMANN, *B.* **27**, 103; *A.* **317**, 47, 93). Aus dem Silbersalz der Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) mit Äthyljodid und absol. Alkohol (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 506). Beim Schütteln von Hexahydrosalicylsäureäthylester (S. 5) mit Chromsäuregemisch (EINHORN, MEYENBURG, *B.* **27**, 2474). — *Darst.* Man behandelt 50 g Cyclohexanon mit 75 g Oxalester und 11,7 g Natrium in 150 ccm Alkohol in einer Kältemischung, gießt am nächsten Tage in sehr verd. Schwefelsäure und erhitzt das erhaltene Öl (Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester) erst im Vakuum, zuletzt auf dem Sandbade bis zur Beendigung der Kohlenoxydentwicklung (KÖTZ, MICHELS, *A.* **350**, 210; KÖTZ, *A.* **358**, 198). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{100}: 159—160; Kp_{12}: 107—108°; Kp_{11}: 106—107° (DI., *A.* **317**, 94). Ist in der berechneten Menge verd. Alkalilauge klar löslich; indessen scheidet schon ca. 5%ige Natronlauge das Natriumsalz krystallinisch aus, während das Kaliumsalz noch bei Anwendung von ca. 15%iger Kalilauge gelöst bleibt; den Lösungen entziehen indifferente Lösungsmittel wie Äther, Benzol, reichliche Mengen des freien Esters (DI., *A.* **317**, 94). Gibt ein Kupfersalz (s. u.) (DI., *A.* **317**, 97). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt (EI., MEY.; DI., *B.* **27**, 2476). — Reduziert man Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in Wasser und etwas Alkohol mit 3%igem Natriumamalgam, wobei die Lösung mit Schwefelsäure schwach sauer gehalten wird, so erhält man Hexahydrosalicylsäure und ihren Äthylester (DI., *B.* **27**, 2476). Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester gibt beim Kochen mit Natrium und Amylalkohol Pimelinsäure (EINHORN, LUMSDEN, *A.* **286**, 266). Gibt mit Chlor 1-Chlor-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 602), mit 2 At.-Gew. Brom 1-Brom-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 602) (KÖTZ, *A.* **358**, 199; D. R. P. 215423; *C.* **1909** II, 2102). Wird beim Stehen mit kalter 5%iger Natronlauge zu Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) verseift (DI., *A.* **317**, 98). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Alkalilösungen: DI., *A.* **317**, 95. Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester gibt beim Kochen mit konz. methylalkoholischem Kali Pimelinsäure und geringe Mengen Cyclohexanon (DI., *A.* **317**, 100). Liefert weder mit konz. wäßr. oder alkoh. Ammoniak noch beim Einleiten trocknen Ammoniaks in die äther. Lösung ein krystallinisches Ammoniumsalz; bei mehrstündigem Stehen mit konz. wäßr. Ammoniak oder beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 140—150° geht der Ester in Δ^1-Tetrahydroanthranilsäureäthylester (S. 602) über (DI., *A.* **317**, 100). Beim Erwärmen von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit einer alkoh. Lösung von Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade entsteht Tetramethylenpyrazolon $C_7H_{10}ON_2$ (Syst. No. 3565) (DI., *A.* **317**, 104). Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Cyclohexanon (DI., *A.* **317**, 99). Durch Einw. von Äthylnitrit und Natriumäthylat entsteht ein dickes Öl, das durch Verseifung α-Oximino-pimelinsäure (Bd. III, S. 804) liefert; durch Einw. von Äthylnitrit in Gegenwart von etwas Acetylchlorid entsteht Bisnitrosocyclohexanoncarbonsäureäthylester (S. 602) (DI., *B.* **33**, 593). Das Natriumsalz gibt mit Methyljodid 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 607) (DI., *A.* **317**, 106). Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester gibt beim Erhitzen mit Anilin N-Phenyl-Δ^1-tetrahydroanthranilsäure-äthylester (Syst. No. 1652) (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **79**, 123). Liefert mit Phenylisocyanat Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.1)-äthylester-anilid (Syst. No. 1654) (DI., *A.* **317**, 104). Gibt mit Phenylhydrazin N-Phenyl-tetramethylen-pyrazolon $C_{13}H_{14}ON_2$ (Syst. No. 3565) (DI., *A.* **317**, 102). Liefert beim Erhitzen mit Piperazin im Bombenrohr auf 250° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3566) (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **79**, 124). — $Cu(C_9H_{13}O_3)_2$. Grüne Krystalle (aus absol. Äther). F: 178°; mäßig löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform (DI., *A.* **317**, 97).

[Formel: $H_2C<\substack{CH_2\cdot C\\CH_2\cdot C}$ — CO, $H_2C\cdot N\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot N\cdot CH_2$ (Ringverbindung)]

Bisnitrosocyclohexanoncarbonsäureäthylester $C_{18}H_{26}O_8N_2$ = $\left[H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CO_2\cdot C_2H_5)-\right]_2N_2O_2$. *B.* Aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und Äthylnitrit in Gegenwart von wenig Acetylchlorid (DIECKMANN, *B.* **33**, 594). — Kryställchen. F: 110° (Zers.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion. — Liefert mit alkoh. oder wäßr. Kali α-Oximino-pimelinsäure (Bd. III, S. 804).

2-Imino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester bezw. 2-Amino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, Δ^1-Tetrahydroanthranilsäure-äthylester $C_9H_{15}O_2N$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(:NH)\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(NH_2)\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, oder von konz. alkoh. Ammoniak bei 140—150° auf Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 601) (DIECKMANN, *A.* **317**, 100). — Blättchen (aus Alkohol). F: 74°.

1-Chlor-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_9H_{13}O_3Cl = O:C_6H_8Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Einleiten von Chlor unter Eiskühlung (KÖTZ, *A.* **358**, 199; D. R. P. 215423; *C.* **1909** II, 2102). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{13}: 138—139° (K.). — Spaltet beim Erhitzen HCl ab und verharzt dabei (K., *A.* **358**, 201). Gibt mit Eisessig und entwässertem Natriumacetat bei Siedetemperatur den Cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 630) (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 494).

1-Brom-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_9H_{13}O_3Br = O:C_6H_8Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexanon-2-carbonsäure-(1)-äthylester mit der gleichen Gewichtsmenge Brom unter Eiskühlung (KÖTZ, *A.* **358**, 199; D. R. P. 215423; *C.* **1909** II, 2102). — Hellgelbes Öl. Kp_{13}: 144° (K.). — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (K.) oder beim Kochen seiner äther. Lösung mit Anilin Cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 495).

2. ***Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1), 3-Keto-hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO-CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 50 g cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (S. 5) in 200 g Wasser mit 70 g Kaliumdichromat und 50 ccm Schwefelsäure in 300 ccm Wasser bei 45° (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 491). Aus 1-Oxy-trans-hexahydroisophthalsäure (S. 459) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 40° (GOODWIN, PER., *Soc.* **87**, 852). Aus Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4) (Syst. No. 1331a) beim Erhitzen auf 115—120° oder beim Kochen mit Wasser (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2182). Aus Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester beim Kochen mit 2%iger Salzsäure (DOBSON, FERNS, PER., *Soc.* **95**, 2014). — Prismen (aus Benzol). F: 73—75° (Do., FE., PER.), 75—76° (PER., TA.). Kp_{20}: 195—197° (Do., FE., PER.); Kp_{30}: 205° (PER., TA.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (PER., TA.). — Liefert mit Blausäure 3-Oxy-3-cyan-hexahydrobenzoesäure (S. 459) (BA., TU.). — $NaC_7H_9O_3$. Hygroskopische Nadeln (BA., TU.). — $AgC_7H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser) (PER., TA.).

Oxim $C_7H_{11}O_3N = HO\cdot N:C_6H_9\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4) mit einer konz. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2183). Aus Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) in Wasser durch salzsaures Hydroxylamin und KOH (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 492). — Krystalle (aus Wasser). F: 170° (Zers.) (B., TU.).

Semicarbazon $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_9\cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehen einer wäßr. Lösung der Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 492). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol, Methylalkohol oder Wasser). F: 182—183° (P., T.), 183—184° (DOBSON, FERNS, PERKIN, *Soc.* **95**, 2015). Schwer löslich in Alkohol und Wasser (P., T.).

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O:C_6H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation des Äthylesters der cis-Cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (S. 6) mit Chromsäuregemisch (EINHORN, COBLITZ, *A.* **291**, 303). Aus Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) durch Verestern mit alkoh. Salzsäure (DOBSON, FERNS, PERKIN, *Soc.* **95**, 2014). — Öl. Kp_{20}: 135—137° (D., F., P.). Kp_{18}: 138° (P., TATTERSALL, *Soc.* **91**, 491). — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid entsteht ein Produkt, dessen Hydrolyse 3-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) (S. 10), ferner m-Menthen-(1)-ol-8 (Bd. VI, S. 54), „trans"-m-Menthandiol-(1.8) (Bd. VI, S. 744), sowie m-Cineol $CH_2<\begin{smallmatrix}C(CH_3)-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke zwischen $C(CH_3)$ und $C(CH_3)_2$) (Syst. No. 2363) liefert (P., T., *Soc.* **91**, 483, 485).

3. ***Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), 4-Keto-hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Man digeriert Pentan-$\alpha.\gamma.\varepsilon$-tricarbonsäure (Bd. II, S. 824) mit Essigsäureanhydrid und destilliert das Produkt im Vakuum (PERKIN, *Soc.* **85**, 424). Aus Anissäure (S. 154) durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol, neben Hexahydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 7) (LUMSDEN, *Soc.* **87**, 88). Aus Cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1331a) beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure (KAY, PE., *Soc.* **89**, 1648). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther), Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser) (P.). F: 67—68°; Kp_{30}: 210°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Wasser, schwer in Petroläther (P.). — Reduktion mit Natriumamalgam ergibt 4-Oxy-hexahydrobenzoesäure (S. 6) (P.). HCN wirkt ein unter Bildung der 1-Nitrile der beiden stereoisomeren 1-Oxy-hexahydroterephthalsäuren (S. 459) (P.). Liefert beim Digerieren mit Methylalkohol und Schwefelsäure den 6-Oxo-[di-cyclohexyliden]-dicarbonsäure-(3.4')-dimethylester $CH_3\cdot O_2C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)}{CO\text{———}CH_2}>CH_2$ (Syst. No. 1333) neben geringen Mengen Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester (P.). Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) gibt mit einer Lösung von Phenylhydrazin in verd. Essigsäure ein öliges unbeständiges Produkt, das beim Erwärmen mit konz. Salzsäure bis gerade zum Sieden 1.2.3.4-Tetrahydro-carbazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3260) liefert (P.). — $Ca(C_7H_9O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (L.). — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Eindampfen (L.).

Oxim $C_7H_{11}O_3N = HO\cdot N{:}C_6H_9\cdot CO_2H$. *B.* Beim Stehen einer konz. wäßr. Lösung der Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) mit einer konz. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **85**, 427). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 147°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser und Methylalkohol.

Semicarbazon $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_9\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (P., *Soc.* **85**, 427). — Krystallinisches Pulver. Erweicht bei ca. 194° und zersetzt sich bei 200°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Methylester $C_8H_{12}O_3 = O{:}C_6H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) beim Digerieren mit Methylalkohol und Schwefelsäure, neben 6-Oxo-[di-cyclohexyliden]-dicarbonsäure-(3.4')-dimethylester (Syst. No. 1333) (P., *Soc.* **85**, 426). — Farbloses Öl. Kp_{20}: 140°.

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O{:}C_6H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) mit 3%iger alkoh. Salzsäure (P., *Soc.* **85**, 427). — Kp_{40}: 158° (P., *Soc.* **85**, 427). — Durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid nach GRIGNARD und Hydrolyse des Reaktionsproduktes wurden erhalten 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) (S. 12), 1-[Methoäthylol-(1[1])]-cyclohexanon-(4) (Bd. VIII, S. 3), 1-Methoäthenyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 64) und cis-Terpin (Bd. VI, S. 745) (P., *Soc.* **85**, 660; KAY, P., *Soc.* **91**, 372).

4. ***Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1), 2-Oxo-cyclopentylessigsäure*** $C_7H_{10}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C-CO}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 20 g Cyclopentanon-(2)-[carbonsäure-(1)-äthylester]-[essigsäure-(1)-äthylester] (Syst. No. 1331a) beim Kochen mit 20 g Wasser und 20 g konz. Salzsäure (KÖTZ, *A.* **350**, 238). — F: 50—51°. Sehr leicht löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol.

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O{:}C_5H_7\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff (KÖTZ, *A.* **350**, 238). — Öl. Kp_{18}: 129—130°. — Liefert bei der Einw. von Natrium $\alpha.\gamma$-Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-acetessigsäure-äthylester (?) (Syst. No. 1333).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{10}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_5H_7\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 173—174° (KÖTZ, *A.* **350**, 239).

5. ***1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C-CO}{H_2C\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_8H_{12}O_3 = O{:}C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylesters (S. 597) und Methyljodid in der Kälte (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 138; *Bl.* [4] **3**, 435). — Kp_{15}: 105—106°. D_4^0: 1,103. — Geht beim Erhitzen mit wenig Natriummethylat in Methylalkohol auf 100° in α-Methyl-adipinsäure-dimethylester (Bd. II, S. 672) über.

Semicarbazon des Methylesters $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen. F: 187° (B., L., *C. r.* **146**, 138; *Bl.* [4] **3**, 436).

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Alkaliverbindung des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters (S. 597) und Methyljodid (DIECKMANN, *A.* 317, 67; BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1021; BOU., LOCQUIN, *Bl.* [4] **3**, 435, 441). Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Chromsäuremischung bei 50° bis 60° (DI., *A.* 317, 70). — Farbloses Öl. Kp_{11}: 103° (DI.); Kp_{22}: 113° (PRZEWALSKI, Ж. **35** 225; *C.* **1903** II, 23), 108° (BOU.); Kp_{30}: 120—122° (DOBSON, FERNS, PERKIN, *Soc.* **95**, 2016). D⁰: 1,0529 (BOU.). Unlöslich in Alkalilauge (DI.). Färbt sich in alkoh. Lösung nicht mit $FeCl_3$ (DI.). — Liefert in alkoh. Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam in annähernd neutraler Lösung 1-Methyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 7) (DI.; DO., F., PER.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 1-Methyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 11) (BOU.). Beim Erwärmen mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung entsteht α-Methyl-adipinsäure-diäthylester (DI.; BOU., L., *C. r.* **146**, 83, 138; *Bl.* [4] **3**, 442), beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht α-Methyl-adipinsäure (BOU.).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{10}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 153°; leicht löslich in verd. Alkohol, schwer in siedendem Wasser (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **21**, 1022).

Nitril, 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2) $C_7H_9ON = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Cyan-cyclopentanons-(2) (S. 599), in Alkohol suspendiert, und Methyljodid (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 711). Man destilliert 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 1331a) in Gegenwart von 10%iger Schwefelsäure mit Wasserdampf (B., TH., *Soc.* **95**, 703). — Öl. Kp_{764}: 230°. Löslich in 30 Vol. Wasser. — Gibt mit der berechneten Menge alkoh. Kali δ-Cyan-n-capronsäure (Bd. II, S. 673). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 1-Methyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 11).

Semicarbazon des Nitrils $C_8H_{12}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CN$. Platten (aus Alkohol). F: 210° (Zers.) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 711).

6. ***1-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{matrix}OC\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Einw. von Ozon auf β-Fencholensäure (Bd. IX, S. 67) in Benzol bei Gegenwart von Wasser (SEMMLER, BARTELT, *B.* **39**, 3961). — Kp_{12}: 166° bis 170°. D¹⁶: 1,1533. n_D: 1,472. Mol.-Refr.: S., B. $α_D$: +13,15° (in 50%iger alkoh. Lösung, im 100 mm-Rohr). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler, bezw. schwach alkal. Lösung eine sirupöse Tricarbonsäure, die bei der Destillation im Vakuum CO_2 abspaltet und in α-Methyl-glutarsäure (Bd. II, S. 655) übergeht.

Oxim $C_7H_{11}O_3N = HO\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. F: 145° (S., B., *B.* **39**, 3960).

Semicarbazon $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 198—199° (S., B., *B.* **39**, 3962).

7. ***2-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{matrix}OC\cdot CH(CH_3)\\H_2C——CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (Syst. No. 1331a) oder von 2-Methyl-cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Syst. No. 1331a) mit verd. Salzsäure (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 582). — Knötchen (aus Äther). F: 95°. Kp_{20}: 190—193°. Sehr wenig löslich in kaltem Petroläther, sonst meist leicht löslich. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkalisch gehaltener Lösung entsteht 2-Methyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1) (S. 7).

Oxim $C_7H_{11}O_3N = HO\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1), salzsaurem Hydroxylamin und Kali in wäßr. Lösung (HA., PE., *Soc.* **93**, 583). — Krystallkrusten (aus Äther). Erweicht bei 140° und schmilzt bei ca. 155° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, Benzol.

Semicarbazon $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei Zusatz von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat zur heißen wäßr. Lösung der 2-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) (HA., PE., *Soc.* **93**, 583). — Krystallpulver (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200—202°.

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der 2-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (HA., PE., *Soc.* **93**, 580). — Öl. Kp_{20}: 130—135°.

8. ***3-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC—CO\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$.

Methylester $C_8H_{12}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-adipinsäure-dimethylester (Bd. II, S. 672) und Natrium in Toluol oder Natriumamid in Benzol (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 138; *Bl.* [4] **3**, 436). — Flüssig. Kp_{19}: 113—114°.

Semicarbazon des Methylesters $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol). F: 118° (Bou., L., *C. r.* **146**, 138; *Bl.* [4] **3**, 436).

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α-Methyl-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 672) mit Natrium und etwas Alkohol auf 120—140° (Dieckmann, *A.* **317**, 73). Aus α-Methyl-adipinsäure-diäthylester in Benzol mit Natriumamid unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade (Bouveault, Locquin, *C. r.* **146**, 84, 138; *Bl.* [4] **3**, 442). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp_{20}: 117—118°; Kp_{13}: 108—109° (Di.). Kp_{12}: 105° (Bou., L.). D_4^0: 1,057 (Bou., L.). Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ tiefblau (Di.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 11), beim Kochen mit Alkali α-Methyl-adipinsäure (Di.). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Alkalien: Di. Verbindet sich mit NH_3 zunächst zum Ammoniumsalz, das durch Wasser in seine Komponenten zerlegt wird; längere Einw. von konz. wäßr. Ammoniak wandelt es in α-Methyl-adipinsäure-diamid und eine in Wasser lösliche, in Äther unlösliche Verhindung um (Di.). — $Cu(C_9H_{13}O_3)_2$. F: 166° (Di.).

9. ***3-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \\ OC\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester (Syst. No. 1368a) durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (Michael, *B.* **33**, 3756; **36**, 763; Svoboda, *M.* **23**, 852). — Die als Öl erhaltene Säure ist vielleicht nicht einheitlich.

Semicarbazon $C_8H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1), salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (Michael, *B.* **33**, 3757). — Prismen (aus Wasser). Fängt bei 180° an zu sintern und schmilzt bei 195—196°.

Äthylester $C_9H_{14}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung der 3-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) mit Alkohol und Schwefelsäure (Svoboda, *M.* **23**, 859, 863). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{15}: 118°; Kp_{732}: 237°. — Mit Phenylhydrazin entsteht eine bei 143° schmelzende Verbindung $C_{13}H_{14}ON_2$ (?).

Oxim des Äthylesters $C_9H_{15}O_3N = HO\cdot N:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester, Kali und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (Svoboda, *M.* **23**, 860). — Platten (aus Alkohol). F: 52°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

10. ***3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C—CO \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. Aktive Form. *B.* Durch Verseifen ihres Methylesters (s. u.) mit verd. Kali bei niederer Temp., neben sehr wenig d-β-Methyl-adipinsäure (Dieckmann, *A.* **317**, 79). — Krystallisiert nicht. — Liefert beim Erwärmen für sich oder in wäßr. Lösung (auch in Form ihres Bariumsalzes) 1-Methyl-cyclopentanon-(3) (Bd. VII, S. 11).

3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-methylester $C_8H_{12}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus d-β-Methyl-adipinsäure-dimethylester durch Behandlung mit Natrium in Toluol (Haller, Desfontaines, *C. r.* **140**, 1206). — Kp_{16}: 110°; D^{15}: 1,07; $[\alpha]_D$: +91° 7′ ($^1/_{50}$ Gramm-Mol in 1 l Alkohol) (H., Des.). — Liefert mit Methyljodid und Natrium in Äther 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-methylester (Des., *C. r.* **138**, 210). Die Natriumverbindung liefert mit Bromessigester 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-[carbonsäure-(1)-methylester]-[essigsäure-(1)-äthylester] (Syst. No. 1331a) (Blanc, *C. r.* **145**, 931).

Bisnitroso-3-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-methylester $C_{16}H_{22}O_6N_2 = [O:C_5H_5(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)—]_2N_2O_2$. *B.* Aus dem Methylester der 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1) und Äthylnitrit in Gegenwart von Acetylchlorid (Dieckmann, Groeneveld, *B.* **33**, 604). — Krystalle. F: 94° (Zers.). Etwas schwerer löslich als der Bisnitroso-3-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 606).

3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_9H_{14}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-β-Methyl-adipinsäure-diäthylester durch Erhitzen mit Natrium in Gegenwart von wenig absol. Alkohol (Dieckmann, *A.* **317**, 78) oder in Toluol (Haller, Desfontaines, *C. r.* **136**, 1613) auf 120—140°. — Öl. Kp_{11-12}: 107—108° (Di.). Kp_{18}: 118°; D^{15}: 1,05; $[\alpha]_D$: +78° 24′ ($^1/_{50}$ Gramm-Mol in 1 l Alkohol) (H., Des., *C. r.* **140**, 1207). Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ violett (H., Des., *C. r.* **136**, 1613). — Wird durch Normalkalilauge (auch bei Überschuß) in der Kälte im wesentlichen nur zur 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1) verseift (Di.). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Kalilauge: Di. Wird beim Kochen mit methylalkoholischem Kali in β-Methyl-adipinsäure übergeführt (Di.). Geht beim Kochen mit Natriumäthylatlösung zum Teil in β-Methyl-adipinsäure-diäthylester

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Hope, *Soc.* **101**, 892, 897, 909.

über (Di.). Durch Einw. von Ammoniak entsteht zunächst das schwer lösliche unbeständige Ammoniumsalz, das durch konz. wäßr. Ammoniak in d-β-Methyl-adipinsäure-diamid und eine bei 129° schmelzende, in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung übergeführt wird (Di.). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-cyclopentanon-(3) (Bd. VII, S. 11) (Di.). Durch Einw. von Äthylnitrit und Natriumäthylat entsteht α'-Oximino-β-methyl-adipinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 807), durch Einw. von Äthylnitrit in Gegenwart von Acetylchlorid Bisnitroso-3-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (s. u.) (Di., Groeneveld, *B.* **33**, 600, 604). Läßt man Isopropyljodid auf die Natrium-Kalium-Verbindung des 3-Methyl-cyclopentanon-5-carbonsäure-(1)-äthylesters in siedendem Xylol einwirken, so erhält man 3-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 621) (Di.). Läßt man Isobutyljodid auf 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat einwirken, so entstehen Gemische von 3-Methyl-1-[1²-metho-propyl]-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester, β-Methyl-adipinsäureester und β'-Methyl-α-isobutyl-adipinsäureester (Bd. III, S. 728) (Di.). Zur Einw. von Alkylhaloiden vgl. ferner Haller, Desfontaines, *C. r.* **136**, 1614; Des., *C. r.* **138**, 209, 210. 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester gibt mit Resorcin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure die Verbindung der nebenst. Formel (Syst. No. 2512) (Di.); ein analoges Produkt entsteht mit Pyrogallol (Di.). Beim Erhitzen von 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester mit der äquimolekularen Menge Anilin auf ca. 150° entsteht das Anil des 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-anilids (Syst. No. 1652) (Di.). Mit Benzalanilin in siedendem Alkohol entsteht

[Formel: $HO\cdot C_6H_3$ ring fused with O–CO and C(–CH_2–$CH\cdot CH_3$)–C–CH_2]

die Verbindung $\frac{CH_3\cdot HC-CH_2}{H_2C-CO}>C<\frac{CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5}{CO_2\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 1916) (Di.). — $Cu(C_9H_{13}O_3)_2$. F: 190° (Di.).

Bisnitroso-3-methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{18}H_{26}O_8N_2 = [O:C_5H_5(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)-]_2N_2O_2$. *B.* Aus dem Äthylester der 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1) und Äthylnitrit in Gegenwart von Acetylchlorid (Di., G., *B.* **33**, 604). — Krystalle. F: 94° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in Chloroform. — Geht mit Natriumäthylat oder alkoh. Salzsäure in α'-Oximino-β-methyl-adipinsäure-diäthylester (Bd. III, S. 807) über.

3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-propylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dipropylester der d-β-Methyl-adipinsäure durch Erhitzen mit Natrium in Gegenwart von wenig absol. Alkohol auf 120—140° (Haller, Desfontaines, *C. r.* **140**, 1206). — Kp_{15}: 123—124°. D^{15}: 1,029. $[\alpha]_D$: + 64° 45′ (1/50 Gramm-Mol in 1 l Alkohol).

3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-isobutylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_5H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Diisobutylester der d-β-Methyl-adipinsäure durch Erhitzen mit Natrium in Gegenwart von wenig absol. Alkohol auf 120—140° (H., Des., *C. r.* **140**, 1206). — Kp_{25}: 145°. D^{15}: 0,956. $[\alpha]_D$: + 66° 9′ (1/50 Gramm-Mol in 1 l Alkohol).

11. ***1.2-Dimethyl-cyclobutanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_3 = OC<\frac{CH(CH_3)}{CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. Als solche wurde früher die unter No. 9 behandelte 3-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) aufgefaßt.

12. ***2-Methyl-1-äthylon-cyclopropan-carbonsäure-(1), α.α-Propylen-acetessigsäure*** $C_7H_{10}O_3 = \frac{CH_3\cdot HC}{H_2C}>C<\frac{CO\cdot CH_3}{CO_2H}$. *B.* Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten durch Erhitzen von Natriumacetessigester mit Propylenbromid in Alkohol unter Druck auf 100° (Perkin, *Soc.* **47**, 850; P., Stenhouse, *Soc.* **61**, 68, 70; Lipp, Scheller, *B.* **42**, 1962); man verseift durch Stehenlassen mit alkoh. Kali (P.). — Öl. Zerfällt beim Kochen mit Wasser (P., St.) oder mit verd. Salzsäure in CO_2 und Hexanol-(5)-on-(2) (Bd. I, S. 834) (L., Sch.). — $AgC_7H_9O_3$. Amorphes Pulver. Etwas löslich in Wasser (P.).

Oxim $C_7H_{11}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_3H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. α.α-Propylen-acetessigsäure mit 5 Mol.-Gew. Kalilauge und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin (Perkin, Stenhouse, *Soc.* **61**, 71). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 153—155° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Oxim des Äthylesters $C_9H_{15}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_3H_3(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. darüber Lipp, Scheller, *B.* **42**, 1963.

3. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{12}O_3$.

1. *1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)* $C_8H_{12}O_3$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CH_2\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 601) mit Methyljodid und Natriumäthylat (DIECKMANN, *B.* **33**, 2683; *A.* **317**, 106; KÖTZ, MICHELS, *A.* **350**, 212). — Schwach menthonartig riechendes Öl. Kp_{11}: 113° (K., M.), Kp_{11-12}: 108—109° (D.). Unlöslich in Alkalien (D.). Gibt keine $FeCl_3$-Reaktion (D.). — Wird durch wäßr. 5%ige oder verd. alkoh. Kalilauge in der Kälte zu (nicht in krystallisiertem Zustande erhaltener) 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) verseift (D.). Liefert beim Kochen mit Natriumalkoholat in absol.-alkoh. Lösung α-Methyl-pimelinsäure-diäthylester, beim Kochen mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge α-Methyl-pimelinsäure (D.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 82°; es verharzt schnell an der Luft (D.).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 152° (KÖTZ, MICHELS, *A.* **350**, 213).

2. *2-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1), 3-Keto-hexahydro-o-toluylsäure*[1]) $C_8H_{12}O_3 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CH_3)}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus der niedrigschmelzenden cis-3-Oxy-hexahydro-o-toluylsäure (S. 9) durch $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 (BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1886). — Krystalle; F: ca. 97°.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$. Schuppen; F: 200° bis 205° (Zers.) (BAUDISCH, PERKIN, *Soc.* **95**, 1886).

3. *2-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), 4-Keto-hexahydro-o-toluylsäure*[1]) $C_8H_{12}O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (HAGEMANNscher Ester) (S. 631) durch Reduktion mit Wasserstoff (bei einer Atmosphäre Überdruck) und kolloidalem Palladium als Katalysator in Alkohol in schwach salzsaurer Lösung (SKITA, *B.* **42**, 1631). — Kp_{15}: 127—129°.

Oxim des Äthylesters $C_{10}H_{17}O_3N = HO\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — $C_{10}H_{17}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol) (SKITA, *B.* **42**, 1632).

4. *3-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), 2-Keto-hexahydro-m-toluylsäure*[2]) $C_8H_{12}O_3$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CO}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(3)-äthylester durch Abspaltung von Kohlenoxyd (KÖTZ, MICHELS, *A.* **348**, 94). — Kp_{12}: 115°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 140° (K., M., *A.* **348**, 94).

5. *3-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), 4-Keto-hexahydro-m-toluylsäure*[2]) $C_8H_{12}O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Man mischt 24 g Cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1331a) mit methylalkoholischem Natriummethylat (aus 2,3 g Na) und 17 g CH_3I, fügt nach dem Neutralwerden Wasser hinzu, äthert aus und kocht das äther. Extrakt mit 10%iger Schwefelsäure bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (FISHER, PERKIN, *Soc.* **93**, 1880). — Krystalle. F: 93—94°. Kp_{20}: 190—200°. Schwer löslich in Äther, Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, heißem Wasser. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen cis- und trans-4-Oxy-hexahydro-m-toluylsäure (S. 10).

Oxim $C_8H_{13}O_3N = HO\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt salzsaures Hydroxylamin zur Lösung von 3-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) in überschüssiger wäßr. Kalilauge und macht nach 2 Tagen salzsauer (FI., P., *Soc.* **93**, 1881). — Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei ca. 165° und schmilzt bei 171—172°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man vermischt eine verd. wäßr. Lösung von 3-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (FI., P., *Soc.* **93**, 1881). — Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 195°; schmilzt bei ca. 200° (Zers.).

---

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

[2]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475

6. ***3-Methyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(1), 5-Keto-hexahydro-m-toluylsäure***[1]) $C_8H_{12}O_3 = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CO \text{———} CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester durch Verseifen mit HCl (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **95**, 1900). — Sirup. Kp_{15}: 192°.

Oxim $C_8H_{13}O_3N = HO\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(1) und Hydroxylamin bei mehrstündigem Stehen (ME., P., *Soc.* **95**, 1900). — Prismen (aus Äther). F: 142°. Leicht löslich in warmem Äther, schwer in kaltem Äther.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester in Eisessig durch Oxydation mit CrO_3 (ME., P., *Soc.* **95**, 1899). — Öl. Kp_{15}: 138—140°.

7. ***3-Methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1), 6-Keto-hexahydro-m-toluylsäure***[1]) $C_8H_{12}O_3 = H_2C<\substack{CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4)-oxalylsäure-(3)-äthylester durch Abspaltung von Kohlenoxyd (KÖTZ, MICHELS, *A.* **348**, 95). — Kp_{10}: 110°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 134° (KÖ., MI., *A.* **348**, 95).

8. ***4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), 2-Keto-hexahydro-p-toluylsäure***[2]) $C_8H_{12}O_3 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2-CO \\ CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. Infolge der Anwesenheit der zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen von 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäuren-(1) denkbar, jede eine inaktive, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form umfassend. Über die sterischen Beziehungen der im folgenden unter a) bis c) aufgeführten Verbindungen ist nichts bekannt.

a) ***Inaktive 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-2-äthylon-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 1309) mit Barythydrat (SSOLONINA, Ж. **36**, 960; *C.* **1905 I**, 144). — F: 125—126°. — $AgC_8H_{11}O_3$.

b) ***Derivat einer inaktiven 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht, im Gemenge mit etwas 2-Methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, aus inakt. β-Methyl-pimelinsäure-diäthylester durch Kondensation mit Natrium (EINHORN, KLAGES, *B.* **34**, 3793). — Nach Acetessigester riechendes Öl. Kp_{29}: 145—150°.

c) ***Derivate einer aktiven 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-oxalylsäure-(4)-äthylesters (Syst. No. 1309) (KÖTZ, HESSE, *A.* **342**, 321). — Öl. Kp_{13}: 123,5°; Kp_{30}: 141°; Kp_{100}: 165°; D^{14}: 1,057 (KÖTZ, H.). Gibt mit alkoh. Eisenchloridlösung eine blauviolette Färbung (KÖTZ, H.). Liefert mit methylalkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 2-Imino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester bezw. 2-Amino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 609) (KÖTZ, H.). Ähnlich verläuft die Reaktion mit Benzylamin und mit Piperidin (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] **79**, 116, 118). Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 2-Phenylimino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid bezw. 2-Anilino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-anilid (KÖTZ, M.). Bei Einw. von Alkylhaloiden und Natriumäthylat entstehen 4-Methyl-1-alkyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (KÖTZ, H.; KÖTZ, KAYSER, *A.* **348**, 97). Die Einw.

I. $CH_3\cdot HC\!<\!\substack{CH_2-C-NH-CO \\ H_2C-CH_2-C-CO-NH}$ II. $CH_3\cdot HC\!<\!\substack{CH_2-C\cdot NH \\ H_2C-CH_2-C\cdot CO}$

von Methylenjodid und Natriumäthylat bei 185° führt zu β.κ-Dimethyl-undecan-α.ε.η.λ-tetracarbonsäure-tetraäthylester $[C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)-]_2CH_2$ (Bd. II, S. 874) (KÖTZ, KAY.). Liefert mit Harnstoff bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoh. Lösung die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3589) (KÖTZ, M.). Analog verläuft die Reaktion mit Benzamidin (KÖTZ, M.). Beim Erhitzen mit Hexahydroanilin entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3181) (KÖTZ, M.). Liefert mit

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.
[2]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

Phenylhydrazin das Pyrazolonderivat der nebenst. Formel (KÖTZ, H.). Gibt mit Piperazin beim Erhitzen auf dem Sandbade N.N'-Bis-[2-carbäthoxy-5-methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-piperazin der nachfolgenden Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\overset{CH_2}{\frown}C{=\!=\!=}N \\ H_2C\underset{CH_2}{\smile}CH\cdot CO\diagup N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

$$CH_3\cdot HC{<}^{CH_2-C}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\;\;N{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}N\;\;C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}^{C-CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$$

(Syst. No. 3460) (KÖTZ, M.). — Das Kupfersalz bildet ein olivgrünes Pulver vom Schmelzpunkt 155° (KÖTZ, H.).

2 - Imino - 4 - methyl - cyclohexan - carbonsäure - (1) - äthylester bezw. **2 - Amino - 4 - methyl - cyclohexen - (1) - carbonsäure - (1) - äthylester** $C_{10}H_{17}O_2N$ = $CH_3\cdot HC{<}^{CH_2\cdot C(:NH)}_{CH_2-CH_2}{>}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot HC{<}^{CH_2\cdot C(NH_2)}_{CH_2-CH_2}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und methylalkoholischem Ammoniak in der Kälte (KÖTZ, HESSE, *A.* **342**, 323). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 67°. Leicht löslich in Säuren (K., H.). — Destilliert im Vakuum unzersetzt; spaltet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck NH_3 ab (K., H.). Liefert beim Erhitzen für sich auf 280° unter Abspaltung von Alkohol eine Verbindung der Formel I (Syst. No. 3591),

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3\cdot HC\overset{CH_2}{\frown}C\cdot NH\cdot CO\cdot C\overset{CH_2}{\frown}CH_2 \\ H_2C\underset{CH_2}{\smile}C\cdot CO\cdot NH\cdot C\underset{CH_2}{\smile}CH\cdot CH_3 \end{array}\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3\cdot HC\overset{CH_2}{\frown}C\cdot NH \\ H_2C\underset{CH_2}{\smile}C\cdot CO \end{array}$$

spaltet beim Erhitzen mit Anilin Alkohol ab unter Bildung einer Verbindung der Formel II (Syst. No. 3181) (K., MERKEL, *J. pr.* [2] **79**, 112).

1-Chlor-4-methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{10}H_{15}O_3Cl$ = $O:C_6H_7Cl(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eisgekühlten 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) äthylester (KÖTZ, D. R. P. 215423; *C.* **1909** II, 2102). — Kp_{11} 138° (K.). — Gibt mit Eisessig und Natriumacetat bei Siedetemperatur 1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 498).

1-Brom-4-methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{10}H_{15}O_3Br$ = $O:C_6H_7Br(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (KÖTZ, D. R. P. 215423; *C.* **1909** II, 2102). — Kp_{12}: 149—150° (K.). — Gibt mit einem Gemisch von Anilin mit Äther bei Siedetemperatur 4-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 632) (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 496).

9. ***4-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1), 3-Keto-hexahydro-p-toluylsäure***[1]) $C_8H_{12}O_3$ = $CH_3\cdot HC{<}^{CO-CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CO_2H$. *B.* Man fügt bei 75° zur Lösung von 30 g inaktiver cis-3-Oxy-hexahydro-p-toluylsäure (S. 11) in 150 ccm Wasser allmählich eine Lösung von 40 g Kaliumdichromat und 30 ccm H_2SO_4 in 150 ccm Wasser (MELDRUM, PERKIN, *Soc.* **93**, 1425). — Krystalle (aus Äther). F: 112—113°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Äther.

Oxim $C_8H_{13}O_3N$ = $HO\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure, salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem KOH (M., P., *Soc.* **93**, 1426). — Prismen (aus Wasser). F: ca. 193—195°. Leicht löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in Äther. Das aus Äther krystallisierte Produkt schmilzt bei ungefähr 186°.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure und salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Natriumacetat (M., P., *Soc.* **93**, 1426). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 193—195° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3$ = $O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt die Lösung von 25 g 4-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) (s. o.) in 100 ccm 2,5%iger alkoh. Salzsäure 4 Tage stehen (M., P., *Soc.* **93**, 1426). — Öl. Kp_{25}: 146—148°.

10. ***1-Äthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3$ = $\begin{array}{l}H_2C-CO \\ H_2C\cdot CH_2\end{array}{>}C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Nitril, 1-Äthyl-1-cyan-cyclopentanon-(2) $C_8H_{11}ON$ = $O:C_5H_6(C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Cyan-cyclopentanons-(2) mit C_2H_5I in Alkohol (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 712). — Öl. Kp_{769}: 241°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Beim Erwärmen

[1]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

mit alkoh. Kalilauge entsteht δ-Cyan-önanthsäure (Bd. II, S. 696). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 1-Äthyl-cyclopentanon-(2).

Semicarbazon des Nitrils $C_9H_{14}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_5H_6(C_2H_5)\cdot CN$. Tafeln (aus Alkohol). F: 220° (B., TH., *Soc.* **95**, 713).

11. ***3-Äthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 =$ $C_2H_5\cdot HC\cdot CH_2 \cdot OC\cdot CH_2 > CH\cdot CO_2H$ [1]).

a) ***Hochschmelzende 3-Äthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = O{:}C_5H_6(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der niedrigschmelzenden 3-Äthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) (s. u.) beim Erhitzen von 1-Äthyl-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester mit Salzsäure (MICHAEL, *B.* **33**, 3753). — Abgestumpfte Rhomben (aus Wasser). F: 72—74°. In heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. — Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich. — $AgC_8H_{11}O_3$. Nadeln. In heißem Wasser leicht löslich. Ziemlich beständig.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_5H_6(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Wasser). F: 193—194°; in heißem Wasser leicht löslich (M., *B.* **33**, 3754).

b) ***Niedrigschmelzende 3-Äthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = O{:}C_5H_6(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der hochschmelzenden Säure. — F: 37—39°; siedet unter 15 mm Druck bei 180—182° unter teilweisem Übergang in die hochschmelzende Säure; in kaltem Wasser ziemlich löslich, mit Alkohol und Äther mischbar (M., *B.* **33**, 3755).

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_5H_6(C_2H_5)\cdot CO_2H$. Nadeln oder abgestumpfte Prismen. F: 191—192° (M., *B.* **33**, 3755).

12. ***3-Äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 =$ $CH_3\cdot CO\cdot HC\cdot CH_2 \cdot H_2C\cdot CH_2 > CH\cdot CO_2H$.

a) ***cis-3-Äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_5H_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-bicyclo-[1.2.3]-octen-(2)-on-(4) (Bd. VII, S. 151) in Aceton durch Oxydation mit $KMnO_4$ (SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 870; SEMMLER, Privatmitteilung). — Kp_{10}: 173—175; D^{20}: 1,150; n_D^{20}: 1,47936 (S., B.). — Wird durch alkal. Bromlösung zu cis-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) (Bd. IX, S. 729) oxydiert (S., B.).

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_5H_8\cdot CO_2H$. Nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 182° (S., B.).

b) ***trans-3-Äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_5H_8\cdot CO_2H$. Konstitution und Konfiguration: SEMMLER, BARTELT, *B.* **41**, 388; SEMMLER, Privatmitteilung. — *B.* Aus 1.3-Diäthylon-cyclopentan (Bd. VII, S. 565) durch alkal. Bromlösung (S., *B.* **40**, 4596). — Nicht rein erhalten.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_5H_8\cdot CO_2H$. F: 168° (S., *B.* **40**, 4596).

13. ***1-Methyl-cyclopentanon-(4)-essigsäure-(3), 5-Oxo-3-methyl-cyclopentylessigsäure*** $C_8H_{12}O_3 =$ $H_2C-CO \cdot CH_3\cdot HC\cdot CH_2 > CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von siedender Salzsäure auf 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-[carbonsäure-(1)-methylester]-[essigsäure-(1)-äthylester] (Syst. No. 1331a) (BLANC, *C. r.* **145**, 931). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{25}: 195°.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_5H_6(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle; F: 205° (Zers.) (B., *C. r.* **145**, 931).

Methylester $C_9H_{14}O_3 = O{:}C_5H_6(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 128° (B., *C. r.* **145**, 931). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther ein Produkt, aus dem durch Verseifen mit alkoh. Kali und Ansäuern das Lacton $CH_3\cdot HC-CH_2-C(CH_3)-O \cdot H_2C-CH-CH_2-CO$ (Syst. No. 2460) erhalten wird.

Semicarbazon des Methylesters $C_{10}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_5H_6(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Schlecht ausgebildete Krystalle, die gegen 190° schmelzen (B., *C. r.* **145**, 931).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HOPE, *Soc.* **101**, 892, 897 Anm.

14. ***1.1 - Dimethyl - cyclopentanon - (4) - carbonsäure - (2)*** $C_8H_{12}O_3$ =
$OC—CH_2$
$H_2C \cdot C(CH_3)_2$ $>CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 632) mit 3%igem Natriumamalgam in verd. Sodalösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 783). — Prismen (aus Wasser). F: 103°. Leicht löslich in Wasser. Destilliert unzersetzt. — Durch Oxydation mit konz. Salpetersäure entsteht α.α-Dimethyl-bernsteinsäure, mit verd. Salpetersäure β.β-Dimethyl-glutarsäure.

Oxim $C_8H_{13}O_3N$ = $HO \cdot N:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Krystalle. F: 188—190° (Zers.) (P., TH., *Soc.* **79**, 783).

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 215° (P., TH., *Soc.* **79**, 783).

15. ***1.1 - Dimethyl - cyclopentanon - (5) - carbonsäure - (2)*** $C_8H_{12}O_3$ =
$H_2C—CH_2$
$OC \cdot C(CH_3)_2$ $>CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Trinatriumsalz der α.α-Dimethyl-β-carboxy-adipinsäure vom Schmelzpunkt 155—157° (Bd. II, S. 832) bei Einw. von Essigsäureanhydrid (PERKIN, THORPE, *Soc.* **85**, 138). Aus 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2) (S. 13) durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure (P., TH., *Soc.* **85**, 141). — Nadeln (aus Wasser). F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, heißem Wasser, schwer in Petroläther. — Wird durch Natrium und Alkohol reduziert zu 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(5)-carbonsäure-(2).

Oxim $C_8H_{13}O_3N$ = $HO \cdot N:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Krystallinische Krusten (aus Äther). F: ca. 195°; schwer löslich in siedendem Wasser (P., TH., *Soc.* **85**, 139).

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Sandiges Pulver. F: 217°; schwer löslich in Wasser (P., TH., *Soc.* **85**, 140).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3$ = $O:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(2) mit Alkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade (P., TH., *Soc.* **85**, 138). — Öl. Kp_{100}: 170—172°. — Läßt sich durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure in ein öliges (wahrscheinlich nicht einheitliches) Lacton $C_9H_{14}O_2$ (inaktives „α-Campholacton", Syst. No. 2460) überführen.

16. ***1.3 - Dimethyl - cyclopentanon - (2) - carbonsäure - (1)*** $C_8H_{12}O_3$ =
$CH_3 \cdot HC—CO$
$H_2C \cdot CH_2$ $>C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Nitril, 1.3-Dimethyl-1-cyan-cyclopentanon-(2) $C_8H_{11}ON$ = $O:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Man destilliert das Äthylester-nitril der 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3) in Gegenwart von 10%iger Schwefelsäure mit Wasserdampf (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 706). — Öl. Kp_{773}: 241°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Semicarbazon des Nitrils $C_9H_{14}ON_4$ = $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CN$. Tafeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.) (B., TH., *Soc.* **95**, 706).

17. ***1.3 - Dimethyl - cyclopentanon - (5) - carbonsäure - (1)*** $C_8H_{12}O_3$ =
$CH_3 \cdot HC \cdot CH_2$
$H_2C—CO$ $>C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Methylester $C_9H_{14}O_3$ = $O:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf rechtsdrehenden 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-methylester (S. 605) in Gegenwart von Natriumdraht und Äther (DESFONTAINES, *C. r.* **138**, 210). — Kp_{15}: 105—106° (HALLER, D., *C. r.* **140**, 1207). D^0: 1,065 (D.); D^{15}: 1,053 (H., D.). n_D^{18}: 1,450 (D.). $[\alpha]_D$: +78° 58′ (1/50 Gramm-Mol in 1 l Alkohol) (H., D.). — Beim Behandeln zuerst mit Natriumäthylat bei 170°, dann mit Kalilauge entsteht α.β′-Dimethyl-adipinsäure (H., D.; vgl. D.).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_3$ = $O:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus rechtsdrehendem 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 605) und Methyljodid in Gegenwart von Natriumdraht und Äther (DESFONTAINES, *C. r.* **138**, 210). — Kp_{15}: 112—113° (D.). D^0: 1,030 (D.); D^{15}: 1,01 (HALLER, D., *C. r.* **140**, 1207). n_D^{18}: 1,444 (D.). $[\alpha]_D$: +70° 00′ (1/50 Gramm-Mol in 1 l Alkohol) (H., D.). — Liefert beim Behandeln zuerst mit Natriumäthylat bei 170°, dann mit Kalilauge α.β′-Dimethyl-adipinsäure (H., D.; vgl. D.).

Propylester $C_{11}H_{18}O_3$ = $O:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natrium und Methyljodid auf rechtsdrehenden 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-propylester (S. 606) (HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* **140**, 1206). — Kp_{14}: 125—128°. D^{15}: 0,991. $[\alpha]_D$: +50° 28′ (1/50 Gramm-Mol in 1 l Alkohol).

18. ***Oxo-carbonsäure*** $C_8H_{12}O_3$, wahrscheinlich eine ***Dimethylcyclopentanon-carbonsäure*** $C_8H_{12}O_3 = O:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Oxyfenchensäuren und niederen Fettsäuren bei der Oxydation rohen Fenchens (dargestellt aus nicht einheitlichem Fenchylchlorid mit Anilin) mittels $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, NEUMANN, *A.* **315**, 286). — Ölig. — $AgC_8H_{11}O_3$.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 210° unter Aufschäumen (W., N., *A.* **315**, 287).

19. ***Cyclobutanon-(2)-[α-isobuttersäure]-(1), α-[2-Oxo-cyclobutyl]-isobuttersäure*** $C_8H_{12}O_3 = H_2C{<}^{CO}_{CH_2}{>}CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 5 g γ-Fencholensäure (Bd. IX, S. 73) in 5 g Benzol mit etwa 5 g Wasser, leitet etwa 3 Stdn. lang einen lebhaften Strom von Ozon hindurch und zersetzt das mit Äther aufgenommene Ozonid durch Destillation im Vakuum (SEMMLER, BARTELT, *B.* **40**, 436). — Zähflüssiges Öl. Kp_{10}: 185—187°. D^{22}: 1,121. n_D: 1,47936; α_D: +22° 30′ (in Alkohol; p = 25; l = 1 dm). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung ein unter 8 mm Druck bei 210—215° siedendes Säuregemisch (Dimethylbernsteinsäure und Dimethyltricarballylsäure?).

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_4H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 192° (S., B.).

20. ***1-Methyl-2-äthyl-cyclobutanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_3 = OC{<}^{CH(C_2H_5)}_{CH_2}{>}C(CH_3) \cdot CO_2H$. Als solche wurde früher die unter No. 11 behandelte 3-Äthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) aufgefaßt.

21. ***1.1-Dimethyl-4-methylal-cyclobutan-carbonsäure-(2), Norpinaldehydsäure*** $C_8H_{12}O_3 = OHC \cdot HC{<}^{CH_2}_{C(CH_3)_2}{>}CH \cdot CO_2H$.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_4H_4(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Norpinaldehydsäure, welche aus 1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2)-glykolsäure-(4) (Oxypinsäure, S. 460) durch Oxydation mit PbO_2 in essigsaurer Lösung entsteht, durch Behandlung mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr. Lösung (BAEYER, *B.* **29**, 1909). — Tafeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 188—189° unter Gasentwicklung.

4. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_3$.

1. ***β-Oxo-β-cyclohexyl-propionsäure, Hexahydrobenzoylessigsäure*** $C_9H_{14}O_3 = H_2C{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{10}H_{16}O_3 = C_6H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Hexahydrobenzoesäuremethylester mit Essigsäuremethylester in Gegenwart von Natrium im Wasserbade (WAHL, MEYER, *C. r.* **145**, 194; *Bl.* [4] **3**, 961). — Kp_{20}: 138°. D^{18}: 1,054. Gleicht im übrigen dem Äthylester (s. u.). — $Cu(C_{10}H_{15}O_3)_2$. Grüne Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 137—138° (Hg-Bad). Leicht löslich in Äther.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = C_6H_{11} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydrobenzoesäureäthylester und Essigsäureäthylester beim Erwärmen mit Natrium in Äther (ZELINSKY, SCHWEDOFF, *B.* **40**, 3055). Aus Hexahydrobenzoesäureäthylester und Essigsäureäthylester beim Erwärmen im Wasserbade in Gegenwart von Natrium (WAHL, MEYER, *C. r.* **145**, 193; *Bl.* [4] **3**, 959); man reinigt das Rohprodukt durch Überführung in das Kupfersalz und Zersetzung des letzteren in ätherischer Lösung durch verd. Salzsäure (W., M.). — Flüssig. Geruch sehr anhaftend, in verdünntem Zustande an Leder erinnernd (W., M.). Kp_{18}: 135—137°; D^{15}: 0,9678 (Z., SCH.); Kp_{19}: 145—147°; D^{16}: 1,025; D^0: 1,039 (W., M.). Die verd. alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine intensive violettrote Färbung (Z., SCH.). — Bildet mit Hydroxylamin in wäßr. Alkohol 3-Cyclohexyl-5-oxo-isoxazolin (Syst. No. 4273) (W., M.). Liefert bei der Einw. von Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Cyclohexyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3565); analog erfolgt die Reaktion mit Phenylhydrazin (W., M.). — $Cu(C_{11}H_{17}O_3)_2$. Dunkelgrüne Blättchen (aus Alkohol + Petroläther). F: 120°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther (W., M.).

2. ***1-Äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_3 = H_2C{<}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}{>}C{<}^{CO \cdot CH_3}_{CO_2H}$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.5-Dibrom-pentan und Natriumacetessigester in Alkohol im Wasserbade (v. BRAUN, *B.* **40**, 3944). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 120—124°; Kp: 241—245° (geringe Zersetzung). Flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Kochen mit konz. wäßr.-alkoh. Alkalien Hexahydroacetophenon und Hexahydrobenzoesäure.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{12}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester in Eisessig und einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (v. B., *B.* **40**, 3945). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 144°.

3. ***1-Methyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(4), 2-Oxo-4-methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CH_2\cdot CH_2}}{>}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man verseift den Diäthylester der 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge und führt die entstandene sirupöse Säure entweder als Silbersalz mit Äthyljodid oder direkt mit Alkohol und HCl in den Äthylester über (KÖTZ, *A.* **350**, 243). — Öl. Siedet im Vakuum bei 145—155°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{12}H_{21}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(4) und Semicarbazid (KÖTZ, *A.* **350**, 245). — Krystalle (aus Essigester). F: 116°.

4. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_3 = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{———}CH_2}}{>}C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung ihres Nitrils (s. u.) mit 10%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, LANGE, *B.* **37**, 4062, 4071). — Wasserhaltige, an der Luft langsam verwitternde Krystalle (aus Wasser). Die im Vakuum bei 55° getrocknete Substanz schmilzt bei 124—125°; die Krystallwasser enthaltenden Krystalle beginnen bei 87° zu sintern (K., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol und warmem Äther, leicht in heißem, ziemlich schwer in kaltem Benzol, leicht in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Ligroin (K., L.).

Oxim $C_9H_{15}O_3N = HO\cdot N:C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(1) mit der wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda (K., L., *B.* **37**, 4072). — Weiße Krystalle (aus Äther). F: 155—156°. Löslich in Äther, Alkohol und Wasser.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr. Lösung (K., L., *B.* **37**, 4072). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Methylalkohol). F: 203—205°.

Nitril, 1.3-Dimethyl-1-cyan-cyclohexanon-(5) $C_9H_{13}ON = O:C_6H_7(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Man erhitzt die Verbindung aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und $NaHSO_3$ (Bd. VII, S. 60) mit Cyankalium in konz. wäßr. Lösung im Wasserbade (K., L., *B.* **37**, 4061). Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) und Blausäure (K., L., *B.* **37**, 4070). — Krystalle (aus Äther). F: 92—94°.

Semicarbazon des Nitrils $C_{10}H_{16}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_7(CH_3)_2\cdot CN$. *B.* Beim Versetzen der heißen wäßr. Lösung des Nitrils (s. o.) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (K., L., *B.* **37**, 4062). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 200—201°.

5. ***1.4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CH_2\cdot CH_2}}{>}C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters [dargestellt aus 5,1 g Natrium in 60 g absol. Alkohol und 40 g 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 608)] und Äthyljodid (45 g) (KÖTZ, BIEBER, *A.* **357**, 198). — Öl. Kp_{12}: 120—122° (KÖTZ, HESSE, *A.* **342**, 325); Kp_{11}: 122° (K., B.). D^{19}: 1,0189 (K., H.). — Liefert beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung quantitativ $\alpha.\beta'$-Dimethyl-pimelinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 711) (K., B.).

6. ***1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(4), Dihydroisolauronsäure*** $C_9H_{14}O_3 = (CH_3)_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO-CH_2}}{>}CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BLANC, *Bl.* [3] **21**, 852. — *B.* Durch Reduktion von Isolauronsäure (S. 633) in Sodalösung mit 3%igem Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 (PERKIN, *Soc.* **73**, 848; B., *Bl.* [3] **21**,

846). — Nadeln (aus heißem Wasser), Blättchen (aus Petroläther). F: 89° (B., *Bl.* [3] **21**, 846); erweicht bei 84—85°, schmilzt bei 88—89° (P.). Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sehr leicht in Alkohol und Äther (B., *Bl.* [3] **21**, 846). — Bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure entstehen α.α-Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 676) und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (Bd. II, S. 661) (B., *Bl.* [3] **23**, 278); die Oxydation mit Natriumhypobromit in verd. wäßr. Lösung führt zu δ-Methyl-pentan-α.α.δ-tricarbonsäure (Bd. II, S. 832) (B., *C. r.* **130**, 841; *Bl.* [3] **23**, 278). Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man Tetrahydroisolauronsäure (S. 14) (B., *Bl.* [3] **21**, 846).

Oxim $C_9H_{15}O_3N = HO\cdot N{:}C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure in überschüssiger Kalilauge mit salzsaurem Hydroxylamin (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 846). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure mit Natronlauge, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 848). — Krystalle (aus Alkohol). F: 229° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in organischen Mitteln.

7. ***1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2), 4-Keto-hexahydro-vic.-m-xylylsäure***[1] $C_9H_{14}O_3 = OC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. Gemisch von Diastereoisomeren. — *B.* Aus dem Gemenge der diastereoisomeren 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäuren-(2) (S. 15) durch Oxydation mit BECKMANNscher Mischung (MERLING, *B.* **38**, 981). — Kp_{10}: 169—174°.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O{:}C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester mit Chromsäuregemisch (SKITA, *B.* **42**, 1629). Durch Reduktion einer alkoh. Lösung des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylesters (S. 634) mit Wasserstoff (bei einer Atmosphäre Überdruck) in Gegenwart von kolloidalem Palladium als Katalysator in schwach salzsaurer Lösung (SKITA, *B.* **42**, 1632). — Kp_{12}: 133° bis 135° (SK.); Kp_8: 125° (MERLING, *B.* **38**, 981 Anm.).

Oxim des Äthylesters $C_{11}H_{19}O_3N = HO\cdot N{:}C_6H_7(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Soda in wäßr.-alkoh. Lösung bei 70—80° (SKITA, *B.* **42**, 1632). — Öl. Siedet selbst im Vakuum nicht ohne Zersetzung.

8. ***Cyclopentanon-(3)-[α-isobuttersäure]-(1) (?), α-[3-Oxo-cyclopentyl]-isobuttersäure (?), Camphoceonsäure*** $C_9H_{14}O_3 = \begin{matrix}OC\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (?). Die Konstitution folgt aus der für Dioxycamphoceansäure (S. 372) angenommenen Formel. — *B.* Bei der Destillation der Dioxycamphoceansäure im Vakuum (JAGELKI, *B.* **32**, 1507). — Weiße Krystalle. F: 173°. Kp_{15}: 184°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther.

Oxim $C_9H_{15}O_3N = HO\cdot N{:}C_5H_7\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 150—156° (Zers.) (JAGELKI, *B.* **32**, 1507).

9. ***1-Methoäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_3 = \begin{matrix}H_2C-CO\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\ CH(CH_3)_2\end{matrix}$.

Methylester $C_{10}H_{16}O_3 = O{:}C_5H_6[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man zerstäubt durch Rühren ein Gemisch von 1,11 g Kalium und 0,9 g Natrium, das unter Xylol zusammengeschmolzen und mit Benzol versetzt wurde, tröpfelt 10,5 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester ein und erhitzt mit 15 g Isopropyljodid auf 110—140° (KÖTZ, SCHÜLER, *A.* **350**, 221). — Öl. Kp_{11}: 112°. — Liefert beim Kochen mit Natriummethylatlösung α-Isopropyl-adipinsäure-dimethylester (Bd. II, S. 710).

Semicarbazon des Methylesters $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_5H_6[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester (s. o.) mit Semicarbazid (K., SCH., *A.* **350**, 222). — F: 193—194°. Schwer löslich in Methylalkohol.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O{:}C_5H_6[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen der Natriumverbindung des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit Isopropyljodid im geschlossenen Gefäß auf 105° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 84, 139; *Bl.* [4] **3**, 445) oder bei 70-stdg. Erhitzen der aus Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und fein verteiltem Kalium-Natrium-Gemisch in Xylol + Benzol hergestellten Verbindung mit über-

[1]) Bezifferung der vic.-m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

schüssigem Isopropyljodid auf 130—140° (KÖTZ, SCHÜLER, *A.* **350**, 222). — Öl. Kp_{27}: 141° bis 143° (B., L.); Kp_{12}: 119° (K., SCH.). — Liefert bei der Verseifung durch alkoh. Kalilauge α-Isopropyl-adipinsäure (Bd. II, S. 710) neben etwas 1-Methoäthyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 25) (B., L.).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{12}H_{21}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther + Alkohol). F: 141—142° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 139; *Bl.* [4] **3**, 445).

10. ***3-Methoäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC—CO$ / $H_2C—CH_2$ $>CH\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_5H_6[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 13 g α-Isopropyl-adipinsäure-dimethylester mit 2,8 g Natriumdraht auf 75° (KÖTZ, SCHÜLER, *A.* **350**, 224). — Öl. Kp_{11}: 116—120°. Gibt mit $FeCl_3$ intensive Blaufärbung.

Semicarbazon des Methylesters $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_6[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester (s. o.) mit Semicarbazid (KÖTZ, SCHÜLER, *A.* **350**, 224). — Nadeln. F: 134—135°. Leicht löslich in Methylalkohol.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_5H_6[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Isopropyl-adipinsäure-diäthylester bei der Einw. von Natriumamid (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 84, 139; *Bl.* [4] **3**, 446), oder beim Erhitzen mit Natriumdraht (KÖTZ, SCHÜLER, *A.* **350**, 225). — Öl. Kp_{12}: 128—129° (K., SCH.); Kp_{14}: 132—136° (B., L.). D_4^0: 1,028 (B., L.). Gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung (K., SCH.).

11. ***2-Methyl-1-äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_3$ = $H_2C\cdot CH(CH_3)$ / $H_2C——CH_2$ $>C<$ $CO\cdot CH_3$ / CO_2H.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_5H_7(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Natrium in 100 g absol. Alkohol erst mit 50 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 46 g 1.4-Dibrom-pentan, kocht 12 Stunden, destilliert dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Äther aus (COLMAN, PERKIN, *Soc.* **53**, 197). — Dickflüssig. Kp: 237—238°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 11) und 1-Methyl-2-äthylon-cyclopentan (Bd. VII, S. 26).

12. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-essigsäure-(3), 2-Oxo-3.3-dimethyl-cyclopentylessigsäure*** $C_9H_{14}O_3$ = $H_2C\cdot CH_2$ / $(CH_3)_2C\cdot CO$ $>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung des Diäthylesters der 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3) (Syst. No. 1331a) mit siedender Salzsäure (BLANC, *C. r.* **146**, 78). In geringer Menge durch 6-stdg. Erhitzen der ε-Methyl-hexan-α.β.ε-tricarbonsäure (Bd. II, S. 841) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum und Erhitzen des Rückstandes auf 240—250° (BLANC, *Bl.* [3] **33**, 896). — Nadeln (aus verd. Ameisensäure). F: 85°.

Oxim $C_9H_{15}O_3N = HO\cdot N:C_5H_5(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Prismen. F: 166° (Zers.) (B., *C. r.* **146**, 78).

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_5(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 210° (B., *C. r.* **146**, 78; vgl. *Bl.* [3] **33**, 896).

Methylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_5H_5(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Veresterung der 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-essigsäure-(3) (B., *C. r.* **146**, 79). — Kp_{14}: 120°.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_5H_5(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Veresterung der 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-essigsäure-(3) (B., *C. r.* **146**, 79). — Kp_{13}: 129°. — Liefert durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther und Hydrolyse des Reaktionsproduktes 1.1.2-Trimethyl-3-[3²-metho-propylol-(3²)]-cyclopentanol-(2) (Bd. VI, S. 751) und das Lacton der Oxy-dihydro-β-campholensäure $H_2C—C(CH_3)_2—C(CH_3)—O$ / $H_2C————CH——CH_2$ $>CO$ (Syst. No. 2460).

13. ***3-Methyl-1-äthyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH_2$ / $H_2C—CO$ $>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_5H_5(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus (rechtsdrehendem) 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-methylester (S. 605) und Äthyljodid durch Einw. von Natriumstaub in Toluol (DESFONTAINES, *C. r.* **138**, 210). — Kp_{15}: 108—110° (D.); Kp_{15}: 108—111° (HALLER, D., *C. r.* **140**, 1207). D^0: 1,073 (D.); D^{15}: 1,041 (H., D.). n_D^{15}: 1,456 (D.).

$[\alpha]_D$: + 59° 14′ (H., D.). — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge β′-Methyl-α-äthyl-adipinsäure (Bd. II, S. 713) (D.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_5H_5(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus rechtsdrehendem 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 605) und Äthyljodid durch Einw. von Natriumstaub in Toluol (DESFONTAINES, *C. r.* **138**, 210). — Kp_{18}: 119—120° (D.); Kp_{15}: 124° (HALLER, D., *C. r.* **140**, 1207). D^{15}: 1,01 (H., D.). $[\alpha]_D$: + 51° 07′ (H., D.). — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge β′-Methyl-α-äthyl-adipinsäure (D.).

14. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1), Camphononsäure*** $C_9H_{14}O_3 = \begin{matrix} OC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LAPWORTH, LENTON, *Soc.* **79**, 1287; **81**, 19.

a) ***Rechtsdrehende Camphononsäure*** $C_9H_{14}O_3 = O:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Oxalsäure und wenig Camphoronsäure (Bd. II, S. 837) durch Oxydation von Dehydrohomocamphersäure (Bd. IX, S. 780) mit $KMnO_4$ in kalter, verdünnter, schwach sodaalkalischer Lösung (LA., *Soc.* **77**, 1070). Aus dem Amid der linksdrehenden Camphansäure (Syst. No. 2619) mit Natronlauge und Brom (LA., LE., *Soc.* **79**, 1293); aus dem Nitril der linksdrehenden Camphansäure durch Erwärmen mit 20%iger Kalilauge (LA., LE., *Soc.* **79**, 1292). Aus α-Anhydrohomocamphoronsäure (Syst. No. 2620) (LA., CHAPMAN, *Soc.* **75**, 1000) oder aus β-Anhydrohomocamphoronsäure (LA., CH., *Soc.* **77**, 463) durch Erhitzen auf 200° bis 260° (LA., CH., *P. Ch. S.* Nr. 212). Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten bei der Elektrolyse einer konz. wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des [d-Camphersäure]-al-äthylesters (Bd. IX, S. 750); man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (WALKER, HENDERSON, *Soc.* **69**, 755; vgl. LA., CH., *Soc.* **75**, 989). — Farnähnliche Krystallaggregate (aus Benzol oder Benzol + Chloroform), Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 228° (korr.) (W., H.). Verflüchtigt sich langsam von ca. 205° ab, siedet unter Braunfärbung bei ca. 255° (LA., CH., *Soc.* **75**, 1000). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 1,4 Tle. Säure (W., H.); sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Methylalkohol, Alkohol, Äther, leicht in Benzol und heißem Wasser, sehr wenig in Petroläther (LA., CH., *Soc.* **75**, 1000). $[\alpha]_D^{16}$: + 21,97° (1,075 g in 70 ccm Essigester) (LA., CH., *Soc.* **75**, 1001). Affinitätskonstante k bei ca. 18°: $3,9 \times 10^{-5}$ (colorimetrisch ermittelt durch Farbveränderung von Methylorange und Dimethylaminoazobenzol) (SALM, *Ph. Ch.* **63**, 107). — Camphononsäure wird beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure zu Camphoronsäure oxydiert (LA., CH., *Soc.* **75**, 1003). Geht bei der elektrolytischen Reduktion in Camphonolsäure (S. 16) über (BREDT, *A.* **366**, 1, Anm. 2). Natrium und siedender Amylalkohol wirken nicht ein (LA., LE., *Soc.* **79**, 1287). Mit Brom entsteht eine Verbindung $C_8H_6Br_4$ (s. u.) (LA., CH., *Soc.* **77**, 466).

Verbindung $C_8H_6Br_4$. *B.* Beim Stehen von rechtsdrehender Camphononsäure in Chloroformlösung mit Brom (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **77**, 466). — Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 78°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in organischen Mitteln, außer Petroläther.

Oxim der rechtsdrehenden Camphononsäure $C_9H_{15}O_3N = HO\cdot N:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **77**, 465). — Prismen (aus Essigester-Petroläther). F: 177—178°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform.

Azin der rechtsdrehenden Camphononsäure $C_{18}H_{28}O_4N_2 = [(HO_2C)(CH_3)_3C_5H_4:N-]_2$[1]. *B.* Entsteht neben seinem Methylester und anderen Produkten durch Einw. von methylalkoholischer Natronlauge auf die Nitrosoverbindung des Lactams der aktiven Aminolauronsäure (Syst. No. 3180) (NOYES, TAVEAU, *Am.* **32**, 292). — Krystalle (aus Alkohol). F: 327—328° (korr.). Fast unlöslich in Äther.

Semicarbazon der rechtsdrehenden Camphononsäure $C_{10}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure und salzsaurem Semicarbazid mit Natriumacetat in methylalkoholisch-wäßriger Lösung bei 70—80° (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **75**, 1002). — Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 230—231° (Zers.). Unlöslich in kaltem Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in kaltem Essigester, leichter in Ameisensäureäthylester, mäßig in Methylalkohol.

Azin des Methylesters der rechtsdrehenden Camphononsäure $C_{20}H_{32}O_4N_2 = [(CH_3\cdot O_2C)(CH_3)_3C_5H_4:N-]_2$[1]. *B.* s. im Artikel Azin der rechtsdrehenden Camphononsäure. — Blättchen (aus Ligroin). F: 99° (NOYES, TAVEAU, *Am.* **32**, 291).

[1]) Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] NOYES, COSS, *Am. Soc.* **42**, 1281.

Azin des Äthylesters der rechtsdrehenden Camphononsäure $C_{22}H_{36}O_4N_2$ = $[(C_2H_5\cdot O_2C)(CH_3)_3C_5H_4:N-]_2$ [1]. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von alkoh. Natronlauge auf die Nitrosoverbindung des Lactams der aktiven Aminolauronsäure (NOYES, TAVEAU, *Am.* **32**, 290). — Schwach gelbliche Platten (aus Ligroin). F: 104°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in verd. Salzsäure. Wird durch NH_3 aus der sauren Lösung ausgefällt.

b) ***Inaktive Camphononsäure*** $C_9H_{14}O_3 = O:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt das Amid der inaktiven Camphansäure mit 10%iger Natronlauge, kühlt die erhaltene Lösung auf 0° ab und versetzt mit einer Lösung von Brom in Natronlauge (NOYES, WARREN, *Am.* **28**, 483). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 232°.

Amid $C_9H_{15}O_2N = O:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus der Säure durch Erwärmen mit PCl_5 und Behandlung des erhaltenen Chlorids mit NH_3 (NOYES, WARREN, *Am.* **28**, 484). — Krystalle (aus Benzol). F: 215°.

15. ***1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclobutan-carbonsäure-(2), Pinononsäure*** $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{C(CH_3)_2}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Pinononsäure aus linksdrehendem Pinen*** $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten durch Schütteln von linksdrehendem Pinen mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung bei ca. 0°; man verestert den sauren Anteil der Reaktionsprodukte mit $CH_3\cdot OH + HCl$, rektifiziert im Vakuum und verseift (WAGNER, JERTSCHIKOWSKI, *B.* **29**, 881). Entsteht wahrscheinlich auch bei mehrwöchigem Stehen von Pinenglykol (s. Bd. V, S. 147 im Artikel α-Pinen) mit Silberoxyd (W., J.). — Rhomboederförmige Krystalle und Prismen (aus $CHCl_3$). F: 128—129°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, ziemlich schwer in Chloroform. — Mit alkal. Bromlösung entsteht cis-Norpinsäure (Bd. IX, S. 738).

Oxim $C_9H_{15}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (WAGNER, JERTSCHIKOWSKI, *B.* **29**, 882). — Große Prismen (aus Äther), Tafeln (aus Wasser). F: 178—180°.

Methylester $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{14}: 130—135° (WAGNER, JERTSCHIKOWSKI, *B.* **29**, 881).

b) ***Pinononsäure aus rechtsdrehendem Verbenon*** $C_9H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehendem Verbenon (Bd. VII, S. 161) mit 2%iger Kaliumpermanganatlösung unter anfänglicher Eiskühlung (KERSCHBAUM, *B.* **33**, 890). — Prismen (aus Wasser). F: 127—128°. Schwer löslich in Benzol, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und Essigester. — Mit alkal. Bromlösung entsteht cis-Norpinsäure.

Semicarbazon $C_{10}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 212°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (K., *B.* **33**, 891).

16. ***1-Methoäthyl-2-äthylon-cyclopropan-carbonsäure-(1), Umbellulonsäure*** $C_9H_{14}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot CO\cdot HC}{H_2C}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{CH(CH_3)_2}$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, *B.* **40**, 5022. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt durch Oxydation von Umbellulon (Bd. VII, S. 159) mit kalter 4%iger Kaliumpermanganatlösung (TUTIN, *Soc.* **89**, 1112). Aus dem Lacton $CH_2:C-HC\genfrac{}{}{0pt}{}{O \text{——} CO}{}$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{}{H_2C}>C\cdot CH(CH_3)_2$ (Syst. No. 2461) durch Erwärmen mit konz. Barytwasser (LEES, *Soc.* **85**, 646) oder durch kurzes Kochen mit alkoh. Kalilauge (TUTIN, *Soc.* **89**, 1111). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 102°; schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Äther und Petroläther, sehr leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D$: +377,6° (0,5343 g in 25 ccm Chloroform) (T., *Soc.* **89**, 1113). — Bei der Destillation entsteht wieder das Lacton $C_9H_{12}O_2$ (T., *Soc.* **89**, 1111). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol linksdrehende δ-Oxy-α-isopropyl-n-capronsäure (Bd. III, S. 355) (TUTIN, *Soc.* **91**, 272). — $Ba(C_9H_{13}O_3)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser (L.).

---

[1] Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] NOYES, COSS, *Am. Soc.* **42**, 1281.

Oxim $C_9H_{15}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_3H_3[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure mit Kalilauge und salzsaurem Hydroxylamin (TUTIN, *Soc.* **89**, 1113). — Prismen (aus Essigester). F: 169—170° (Zersetzung).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_3H_3[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol + HCl (TUTIN, *Soc.* **89**, 1112). — Öl. Kp: 238—239°.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_3$.

1. ***β-Oxo-α-cyclohexyl-buttersäure, α-Cyclohexyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Natriumacetessigester in Alkohol mit Jodcyclohexan; er wird durch Schütteln mit 2%iger Natronlauge verseift (HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2232, 2235). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt bei 67—68° unter Abspaltung von CO_2. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln. — Zerfällt bei gewöhnlicher Temp. in CO_2 und Methyl-hexahydrobenzyl-keton (Bd. VII, S. 27).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = C_6H_{11}\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Flüssig. Kp_{14}: 126—127° (H., SCH., *B.* **42**, 2234).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{13}H_{23}O_3N_3 = C_6H_{11}\cdot CH[C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester in Essigsäure mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Lösung (H., SCH., *B.* **42**, 2235). — Würfelförmige Krystalle (aus Aceton durch Wasser). F: 114°. — Ist nicht beständig gegen heißen verd. Alkohol.

2. ***1-Methoäthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO_2H\\CH(CH_3)_2\end{smallmatrix}$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = O:C_6H_8[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Alkohol und überschüssigem Isopropyljodid auf dem Wasserbade (KÖTZ, MICHELS, *A.* **350**, 213). — Farbloses Öl. Kp_{15}: 132°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{13}H_{23}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 151° (K., M., *A.* **350**, 213).

3. ***3-Methoäthyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\\CH_2 \text{———} CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$.

3¹-Brom-3-methoäthyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{19}O_3Br = O:C_6H_8[CBr(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Isopropyliden-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 634) und HBr in Eisessig (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **91**, 1745). — Öl. — Bei der Einw. von alkoh. Kali entsteht 1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 64).

4. ***1-Methyl-cyclohexanon-(2)-[α-propionsäure]-(4), α-[3-Oxo-4-methyl-cyclohexyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CO-CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der α-[3-Oxy-4-methyl-cyclohexyl]-propionsäure (S. 18) mit Chromsäure (SEMMLER, *B.* **36**, 769).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. F: 178° bis 179° (S., *B.* **36**, 769).

5. ***2-Methyl-1-äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2 \text{——} CH_2\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH_3\\CO_2H\end{smallmatrix}$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine kalte Lösung von 4,6 g Natrium in 50 g absol. Alkohol mit 26 g Acetessigsäureäthylester und 24,4 g 1.5-Dibrom-hexan und kocht 20 Stunden (FREER, PERKIN, *Soc.* **53**, 212). — Dickflüssig. Kp: 255—257°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure (Bd. IX, S. 15) und 2-Methyl-hexahydroacetophenon (Bd. VII, S. 28).

6. ***4-Methyl-1-äthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2-CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = O:C_6H_7(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man gibt zu 10,6 g Kaliumstaub unter 10 g Xylol 50 g 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 608), erhitzt, bis sich das Kaliumsalz gebildet hat, und läßt erkalten; darauf fügt man 45 g Äthyljodid hinzu, und erhitzt 2 Stdn. (KÖTZ, *A.* **357**, 199). — Öl. Kp_{10}: 126°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{13}H_{23}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_7(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 160° (Kötz, *A.* **357**, 200).

7. ***1.2.2-Trimethyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1), Camphonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = OC<{CH_2\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2 \;\; -CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Lapworth, Lenton, *Soc.* **81**, 19. — *B.* Aus dem Lacton der 4-Brom-1.2.2-trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) („α-Bromcampholid", Syst. No. 2460) durch 3-stdg. Kochen mit Barytwasser (Forster, *Soc.* **69**, 51) oder durch Erhitzen mit Kalilauge (La., Chapman, *Soc.* **77**, 454). — Prismen (aus Essigester-Petroläther), Krystalle (aus Wasser). *F: 195° (F.). Schmilzt, langsam* erhitzt, bei 194°; wird, in Krystallform erhitzt, bei 194° trüb und schmilzt dann bei 198° (La., Ch.). Unlöslich in Petroläther (F.), schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol (La., Ch.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1.2.2-Trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) (S. 19) (La., Le.). Mit Brom in Chloroform entsteht Dibromcamphonsäure (La., Ch.). Bringt man Camphonsäure in Äther mit HCN (aus KCN und allmählich zugesetzter konz. Salzsäure) in Reaktion und behandelt das ölige Reaktionsprodukt mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man 1.2.2-Trimethyl-cyclohexanol-(4)-dicarbonsäure-(1.4) (S. 462) und die entsprechende Lactonsäure $C_{11}H_{16}O_4$ (Syst. No. 2619) (La., Ch.). — $Ba(C_{10}H_{15}O_3)_2$ (bei 130°). Nadeln (F.).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = HO\cdot N:C_6H_6(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Camphonsäure mit 1,2 g NaOH und 0,9 g salzsaurem Hydroxylamin (Lapworth, Chapman, *Soc.* **77**, 455). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 125—127°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr wenig in Wasser.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_6(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der Säure mit essigsaurem Semicarbazid in wäßr. Lösung (La., Ch., *Soc.* **77**, 455). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 222—223°. Leicht löslich in Eisessig, sehr wenig in Wasser.

Dibromcamphonsäure $C_{10}H_{14}O_3Br_2 = O:C_9H_{13}Br_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Lapworth, Lenton, *Soc.* **81**, 18. — *B.* Aus Camphonsäure und Brom in Chloroformlösung (La., Ch., *Soc.* **77**, 456). — Nadeln (aus Chloroform), Prismen (aus Eisessig). F: 144° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Chloroform, Benzol, leicht in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Natriumacetat in Eisessig Bromcamphonolacton $C_{10}H_{13}O_3Br$ (Syst. No. 2476), beim Erwärmen mit Brom Tribromcamphonolacton $C_{10}H_{11}O_3Br_3$ (Syst. No. 2476).

8. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)***, δ-Keto-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3 = OC<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2-C(CH_3)_2}>CH\cdot CO_2H$. Ist in 2 diastereoisomeren, optisch inaktiven Formen bekannt.

a) ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 127—128°***, δ-Keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3 = OC<{CH_2\cdot CH(\overset{*}{C}H_3) \atop CH_2-C(CH_3)_2}>CH\cdot CO_2H$. Enthält CO_2H und $\overset{*}{C}H_3$ in cis-Stellung (Merling, Welde, *A.* **366**, 189). — *B.* Aus trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure (S. 20) durch Oxydation mit Beckmannscher Oxydationsmischung in Benzol unter schwachem Erwärmen (Merling, Welde, *A.* **366**, 184; vgl. M., *B.* **38**, 980). — Prismen (aus Essigester). F: 127—128°. Kp_7: 174—175°. Sehr leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Essigester. — Wird durch Natrium und Alkohol quantitativ zu trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure reduziert.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = O:C_6H_6(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus cis- oder trans-δ-Oxy-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester durch Oxydation mittels Beckmannscher Chromatmischung (Merling, Welde, *A.* **366**, 181; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486). Entsteht neben dem Äthylester der δ-Keto-β-cyclogeraniolancarbonsäure (S. 620) aus 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 635) durch Reduktion mit Wasserstoff (bei einer Atmosphäre Überdruck) und kolloidalem Palladium in schwach salzsaurer alkoh. Lösung (Skita, *B.* **42**, 1633) oder mit Natriumamalgam in einem warmen Gemisch von Alkohol und Eisessig (S., *B.* **40**, 4176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 43—44°; Kp_9: 125—126° (S., *B.* **42**, 1633); Kp_6: 119°; außerordentlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (M., W.). — Kondensiert sich in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther mit 1 Mol. Benzaldehyd; bei Anwendung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel und nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Chinolin entsteht ein Gemenge von Mono- und Dibenzalverbindung (M., W.)

Oxim des Äthylesters $C_{12}H_{21}O_3N = HO\cdot N:C_6H_6(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ Ist ein Gemisch von Stereoisomeren (Merling, Welde, *A.* **366**, 182). — *B.* Aus δ-Keto-α-cyclogeraniolan-

carbonsäure-äthylester in Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin + K_2CO_3 in Wasser (M., W.). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt inkonstant zwischen 99° und 117° (M., W.). Kp_6: 148—156° (M., W.); Kp_9: 148—158° (SKITA, *B.* **40**, 4177). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (M., W.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (M., W.) oder mit Natriumamalgam und Eisessig + Alkohol (S.) 5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1884).

b) ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 118—120°***, δ-Keto-β-cyclogeraniolancarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ = $OC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(\overset{*}{C}H_3)\\CH_2-C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. Enthält CO_2H und $\overset{*}{C}H_3$ in trans-Stellung (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 189). — *B.* Aus cis-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure (S. 21) durch Oxydation mit BECKMANNscher Chromatmischung in Benzol unter schwachem Erwärmen (M., W., *A.* **366**, 185; vgl. M., *B.* **38**, 980). — Prismen (aus Benzol oder Essigester). F: 118—120°. Kp_7: 174—175°. — Wird durch Natrium und Alkohol glatt zu trans-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure (S. 21) reduziert.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3$ = $O:C_6H_6(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von cis- oder trans-δ-Oxy-β-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester mit BECKMANNscher Mischung (M., W., *A.* **366**, 180, 183; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. **148207**; *C.* **1904** I, 486). Eine weitere Bildung s. beim Äthylester der δ-Keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure, S. 619. — Farb- und geruchloses, dickliches Öl. Kp_7: 130° (M., W.); Kp_{12}: 136—138° (SKITA, *B.* **42**, 1633). — Verhält sich gegen Benzaldehyd wie δ-Keto-α-cyclogeraniolancarbonsäureester (M., W.).

Oxim des Äthylesters $C_{12}H_{21}O_3N$ = $HO\cdot N:C_6H_6(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus δ-Keto-β-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester in Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin + K_2CO_3 in Wasser (M., W., *A.* **366**, 183). — Prismen und Nadeln (aus Ligroin). F: 89—90°.

9. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2\text{———}CO\\CH_2\cdot CH(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 22) durch Einw. von Natrium und CO_2 auf die äther. Lösung von 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5) (Bd. VII, S. 30) und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Eis (Höchster Farbw., D. R. P. **136873**; *C.* **1902** II, 1371). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 111,5° unter CO_2-Abspaltung. — Mit wäßr. Dicarbonat und Natriumamalgam entsteht 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(4) (S. 22).

10. ***3-Methyl-1-propyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CH_2\\H_2C\cdot CO\end{matrix}>C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{18}O_3$ = $(CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_5H_5(:O)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Propyljodid und 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-methylester (S. 605) in Gegenwart von Natriumstaub und Toluol (DESFONTAINES, *C. r.* **138**, 210; HALLER, D., *C. r.* **140**, 1206). — Kp_{32}: 138—140°. D^{15}: 1,02; $[\alpha]_D$: + 53° 3′ (1/50 Gramm-Mol. in 1 l Alkohol). — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge β′-Methyl-α-propyl-adipinsäure (Bd. II, S. 722).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3$ = $(CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_5H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch tagelanges Kochen der Natriumverbindung des 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (S. 605) mit Propyljodid in Gegenwart von Äther unter einem um 200 mm Quecksilber verstärkten Druck (HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* **136**, 1615). Aus Propyljodid und 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von Natriumstaub und Toluol (D., *C. r.* **138**, 210; H., D., *C. r.* **140**, 1206). — Flüssig. Kp_{15}: 136—137°; D^{15}: 1,00; $[\alpha]_D$: + 51° 8′ (1/50 Gramm-Mol in 1 l Alkohol) (H., D., *C. r.* **140**, 1207). — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge β′-Methyl-α-propyl-adipinsäure (D.; vgl. H., D., *C. r.* **140**, 1206).

11. ***2-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) (?)*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH(CH_3)\\OC\text{——}CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CH(CH_3)_2\end{matrix}$ (?). *B.* Der Äthylester (S. 621) entsteht durch Oxydation des (nicht destillierten) Äthylesters der „cis-γ-Oxymethylisopropylcyclopentancarbonsäure“ (S. 23) oder des Äthylesters der „trans-γ-Oxymethylisopropylcyclopentancarbonsäure“ (S. 24) mit BECKMANNscher Mischung; man verseift ihn durch Kochen mit gesättigtem Barytwasser (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 203). — Nadeln (aus Benzol). F: 123—124°. — Wird durch Natrium und Alkohol quantitativ zu „trans-γ-Oxymethylisopropylcyclopentancarbonsäure“ (S. 23) reduziert. — Bariumsalz. Spieße (aus Wasser).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* s. in dem vorhergehenden Artikel. — Dickliches Öl. Kp_8: 123,5—124° (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 203). — Läßt sich mit Benzaldehyd zu einer Dibenzalverbindung $C_{26}H_{28}O_3$ (S. 785) kondensieren (M., W.).

Oxim des Äthylesters $C_{12}H_{21}O_3N = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_5(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). Krystallwarzen (aus Ligroin). F: 118—120° (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 203).

12. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $HC[CH(CH_3)_2]\cdot CO$ / H_2C——CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* 0,5 g Kalium und 0,2 g Natrium werden in 10 g Xylol bei 100° fein verteilt und erst mit 3,5 g 3-Methoäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 615) und darauf mit 3 g Methyljodid bei 100° in Reaktion gebracht (KÖTZ, SCHÜLER, *A.* **350**, 226). Durch Methylierung der Natriumverbindung des 3-Methoäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters mit CH_3I in der Kälte (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 84, 139; *Bl.* [4] **3**, 447). — Öl. Kp_{12}: 133° (K., SCH.); Kp_{12}: 128—129°, D_4^0: 1,027 (B., L.). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 31) (K., SCH.). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat und absol. Alkohol auf 150—160° entsteht α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 725) (B., L.).

13. ***3-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot HC$—CO / $H_2C\cdot CH_2$ $>C<$ CO_2H / $CH(CH_3)_2$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_5H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters (S. 605) und Isopropyljodid bei 100—150° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 84, 138; *Bl.* [4] **3**, 443). — Kp_{10}: 123° bis 124°. D_4^0: 1,009. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 31). Geht beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und absol. Alkohol auf 150—160° in α-Methyl-α'-isopropyl-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 725) über.

14. ***3-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot HC\cdot CH_2$ / H_2C—CO $>C<$ CO_2H / $CH(CH_3)_2$.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]\cdot C_5H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Kalium-Natrium-Verbindung des 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (S. 605) mit Isopropyljodid in Xylol (DIECKMANN, *A.* **317**, 88). — Öl. Kp_{15}: 130—131°.

15. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-essigsäure-(2) (?), 3-Oxo-1.2.2-trimethyl-cyclopentylessigsäure (?)*** $C_{10}H_{16}O_3$ = H_2C——CH_2 / $OC\cdot C(CH_3)_2$ $>C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?) [1]).

B. Durch Eintragen von 10 g feingepulvertem Campherchinon (Bd. VII, S. 581) in 150 g eisgekühlter reiner konz. Schwefelsäure und Gießen der Flüssigkeit auf Eis (MANASSE, SAMUEL, *B.* **30**, 3157). Das hierbei erhaltene Rohprodukt löst man in Soda und schüttelt mit Permanganat, bis keine Entfärbung mehr erfolgt (M., S., *B.* **35**, 3831). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 1 H_2O (M., S., *B.* **30**, 3158). Rhombisch bisphenoidisch (ZIRNGIEBL, *B.* **35**, 3831). Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 67—68°, verwittern an der Luft und werden im Vakuum über H_2SO_4 oder beim kurzen Erhitzen auf 50° wasserfrei; sie sind in Ligroin ziemlich schwer löslich (M., S., *B.* **30**, 3158). Krystallisiert aus Ligroin in wasserfreien Nadeln; schmilzt wasserfrei bei 97—98° und nimmt in Gegenwart von Wasser 1 Mol. Wasser auf (M., S., *B.* **30**, 3158). Kp: 297—302° (geringe Zersetzung) (M., S., *B.* **35**, 3832). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Wasser (M., S., *B.* **30**, 3158). — Ist beständig gegen Alkalien und Mineralsäuren; gibt mit Wasser und Ag_2O nur in sehr konz. Lösung und nach längerem Kochen einen Silberspiegel, und mit fuchsinschwefliger Säure erst allmählich Rotfärbung (M., S., *B.* **35**, 3830). Wird in Sodalösung durch Natriumamalgam zur 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-essigsäure-(2) (?) (S. 24) reduziert (M., S., *B.* **35**, 3833). — $AgC_{10}H_{15}O_3$. Nadeln (aus siedendem Wasser) (M., S., *B.* **30**, 3159).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von GIBSON, SIMONSEN (*Soc.* **127**, 1294) für diese Verbindung die Konstitution einer Trimethylcyclohexanoncarbonsäure $CH_3\cdot HC<{CO\cdot C(CH_3)_2 \atop CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$ (?) in Betracht gezogen.

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = HO\cdot N:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus der Säure und überschüssigem Hydroxylamin in alkalischer sowie in essigsaurer Lösung (M., S., *B.* **30**, 3159). — Blättchen (aus Chloroform). F: 163—164°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, ziemlich schwer in Wasser und Ligroin; leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus der Säure in essigsaurer Lösung durch salzsaures Semicarbazid und Natriumacetat (M., S., *B.* **30**, 3160). — Feinkrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 217—218°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Sodalösung.

Methylester $C_{11}H_{18}O_3 = O:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Kochen der Säure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (M., S., *B.* **35**, 3831). — Tafeln (aus Methylalkohol). Monoklin (sphenoidisch?) (ZIRNGIEBL, *B.* **35**, 3832; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 743). Besitzt gewürzigen Geruch; F: 82—83°; löst sich in viel heißem Wasser (M., S.).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = O:C_5H_4(CH_3)_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Kochen der Säure mit alkoh. Salzsäure (M., S., *B.* **35**, 3832). — Mentholähnlich riechendes Öl. Kp: 250°.

16. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3)-essigsäure-(5), 4-Oxo-2.2.3-trimethyl-cyclopentylessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ OC\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Diese Konstitution wird für die unter No. 20 beschriebene Oxocarbonsäure (S. 625) in Betracht gezogen.

17. ***1.1.3.5-Tetramethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH(CH_3) \\ CH_3\cdot HC\text{—}C(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Findet sich in sehr geringer Menge unter den Produkten, die erhalten werden, wenn man den Triäthylester der $\gamma.\gamma$-Dimethyl-butan-$\alpha.\beta.\delta$-tricarbonsäure (Bd. II, S. 835) in Toluol mit Natrium und Methyljodid behandelt und die Fraktion Kp_{60}: 200—205° des Reaktionsproduktes, hauptsächlich aus 1.3.3-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (Syst. No. 1331a) bestehend, mit methylalkoholischem Kali bei Zimmertemperatur verseift; man säuert die alkal. Lösung mit verd. Schwefelsäure an und destilliert mit Wasserdampf, mit dem die 1.1.3.5-Tetramethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) überdestilliert (PERKIN, THORPE, *Soc.* **89**, 787). — Prismen (aus Wasser). F: 110°. Flüchtig mit Wasserdampf.

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = HO\cdot N:C_5H_3(CH_3)_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure in Kalilauge durch salzsaures Hydroxylamin (PERKIN, THORPE, *Soc.* **89**, 788). — Krystallinisches Pulver (aus Methylalkohol + Wasser). Erweicht bei 170° und schmilzt bei 180° unter Zersetzung.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_3(CH_3)_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure in Wasser durch salzsaures Semicarbazid und Natriumacetat (PERKIN, THORPE, *Soc.* **89**, 788). — Vierseitige Platten (aus Alkohol). F: 215—217° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

18. ***1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclobutan-essigsäure-(2), 2.2-Dimethyl-3-acetyl-cyclobutylessigsäure, Pinonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Von den beiden möglichen diastereoisomeren Pinonsäuren ist die eine der Theorie entsprechend in einer linksdrehenden, einer rechtsdrehenden und einer inaktiven Form erhalten worden (siehe unter a, b und c); über Präparate, die anscheinend verschiedene Formen der beiden Diastereoisomeren enthalten, siehe unter d.

a) ***Linksdrehende feste Pinonsäure, l-Pinonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt (neben der inaktiven festen Pinonsäure und anderen Produkten), wenn man eine Emulsion von 100 g stark linksdrehendem Pinen in 600 g Wasser unter Wasserkühlung und kräftigem Schütteln nach und nach zu einer Lösung von 233 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser gibt (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **147**, 598; *Bl.* [4] **7**, 551; vgl. WALLACH, *A.* **368**, 3). Aus linksdrehendem Pinocamphon (Bd. VII, S. 95) durch Schütteln mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung (SCHIMMEL & Co., *C.* **1908** I, 1840; GILDEMEISTER, KÖHLER, WALLACH-Festschrift [Göttingen 1909], S. 426; *C.* **1909** II, 2158). — Krystalle (aus Petroläther oder Äther + Petroläther), Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 68—69° (W.), 69,5—70,5° (SCH. & Co.; GI., K.). Leicht löslich in Wasser und Äther, ziemlich in Chloroform, fast unlöslich in Petroläther (B., GR.). $[\alpha]_D^{17}$: —93,2° (in Chloroform; p = 7,16) (W.); $[\alpha]_D^{19}$: —90,44° (in Chloroform; p = 5,37) (GI., K.); $[\alpha]_D^{22}$: —90,5° (in Chloroform) (B., GR.). — Bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit oder -hypobromit entsteht rechtsdrehende Pinsäure (Bd. IX, S. 742) (B., GR.). Wird durch konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp.

in die Verbindung $\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\text{———}CH_2 \\ \quad\quad (CH_3)_2C-O-CO \end{array}$ (Syst. No. 2475) in linksdrehender Form umgelagert (SCH. & Co.; GI., K.).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in 2 wahrscheinlich stereoisomeren Formen aus l-Pinonsäure in wäßr. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge; man trennt die Isomeren mit Äther (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **147**, 599; *Bl.* [4] 7, 554).

a) Niedrigschmelzende Form, von B., GR. als „β-Oxim" bezeichnet. Tafeln (aus Äther oder Äther + Petroläther), Krystalle (aus Methylalkohol). F: 127—128° (WALLACH, *A.* **368**, 5), 128° (B., GR.), 129—129,5° (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1908**, S. 121; GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158). Leicht löslich in Äther; linksdrehend (B., GR.).

b) Hochschmelzende Form, von B., GR. als „γ-Oxim" bezeichnet. Mikrokrystallinisch (aus Äther). F: 189—191°; sehr wenig löslich in Äther; rechtsdrehend (B., GR.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-Pinonsäure in wäßrig-essigsaurer Lösung mit essigsaurem Semicarbazid (WALLACH, *A.* **368**, 4). — Krystalle (aus verd. Essigsäure), oktaedrische Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1908**, S. 121; GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158); sintert von 200° ab, ist bei 205° geschmolzen (W.). Sehr wenig löslich in Methylalkohol (W.), ziemlich schwer in Alkohol (GI., K.). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure l-Pinonsäure zurück (GI., K.; W.).

b) ***Rechtsdrehende feste Pinonsäure, d-Pinonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht analog der linksdrehenden Form (S. 622) durch Oxydation von stark rechtsdrehendem Pinen mit wäßr. $KMnO_4$ (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **147**, 599; GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158). — Krystalle (aus Petroläther). F: 67—68° (B., GR.), 68—69° (GI., K.). Kp_{12}: 168° (GI., K.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther (GI., K.). $[\alpha]_D^{24}$: +88,27° (in Chloroform; p = 5,647) (GI., K.). $[\alpha]_D^{17}$: +89,0° (in Chloroform) (B., GR.). — Liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure (GI., K.) die Verbindung $\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\text{———}CH_2 \\ \quad\quad (CH_3)_2C-O-CO \end{array}$ (Syst. No. 2475) in rechtsdrehender Form (GI., K.).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Wurde erhalten aus der unter 50 mm Druck bei 210—220° siedenden Fraktion einer öligen, von krystallisierter dl-Pinonsäure durch Absaugen und von Pinoylameisensäure durch Behandeln mit Kaliumdisulfit befreiten Pinonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin, Kaliumacetat und Essigsäure; das Rohprodukt ließ sich durch Methylalkohol in ein niedrigschmelzendes und ein hochschmelzendes Oxim zerlegen (BAEYER, *B.* **29**, 2786; vgl. TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 1346).

a) Niedrigschmelzende Form, von BAEYER (*B.* **29**, 2786) als „β-Pinonsäureoxim" bezeichnet. Rechteckige Tafeln (aus Methylalkohol). Monoklin sphenoidisch (SLAVÍK, in *Groth, Ch. Kr.* **3**, 741). F: 128° (BAE.), 129° (aus fester d-Pinonsäure dargestellt) (GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158). D: 1,148 (S.). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in anderen Mitteln (BAE.). α_D: + 2° 18′ (in 8,2%iger äther. Lösung, l = 10 cm) (BAE).

b) Hochschmelzende Form, von BAEYER (*B.* **29**, 2787) als „γ-Pinonsäureoxim" bezeichnet. Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). F: 190—191°; schwerer löslich als das niedrigschmelzende Oxim, am besten in Eisessig, Aceton und Alkohol; α_D: —47,5′ (in 2,8%iger methylalkoholischer Lösung, l = 10 cm) (BAEYER, *B.* **29**, 2787).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 204° (GI., K., *C.* **1909** II, 2158), 203—204° (dargestellt aus einer öligen rechtsdrehenden Pinonsäure) (HARRIES, NERESHEIMER, *B.* **41**, 41).

c) ***Inaktive feste Pinonsäure, dl-Pinonsäure*** (von BAEYER, *B.* **29**, 23, als α-Pinonsäure bezeichnet) $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus aktivem (BAEYER, *B.* **29**, 22; WAGNER, JERTSCHIKOWSKI, *B.* **29**, 883) oder inaktivem (BAE., *B.* **29**, 26) Pinen durch Oxydation mit $KMnO_4$, am besten in angesäuerter Lösung bei gewöhnlicher Temp. (BAE., *B.* **29**, 326). Aus inaktivem Pinocamphon (Bd. VII, S. 95) mit wäßr. $KMnO_4$ oder mit CrO_3 in Eisessig auf dem Wasserbad (WALLACH, ENGELBRECHT, *A.* **346**, 236). Durch Vereinigung gleicher Mengen der beiden optisch aktiven Formen (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **147**, 600; GILDEMEISTER, KÖHLER, *C.* **1909** II, 2158). — Tafeln oder Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Methylalkohol), Tafeln oder Prismen (aus Essigester). Monoklin prismatisch (v. SUSTSCHINSKY, *Z. Kr.* **35**, 278; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 740). F: 103—105° (BAE., *B.* **29**, 23; PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1175), 103—104° (WALL., E.; GI., K.), 103,5—104,5° (WAG., J.), 104° (BARBIER, GRIGNARD, *C. r.* **147**, 600). Kp_{14}: 180—187° (BAE., *B.* **29**, 23). D: 1,216 (v. S.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther, mäßig in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich

in Äthylnitrit (BAE., B. 29, 23). — Mit Natriumhypobromit entsteht Pinsäure (Bd. IX, S. 743) (BAE., B. 29, 25). Erhitzen mit verd. Salpetersäure führt zur Bildung von Pinsäure, etwas Terebinsäure (Syst. No. 2619) und Oxalsäure (BAE., B. 29, 328). $KMnO_4$ oxydiert in alkal. Lösung zu Pinoylameisensäure (Syst. No. 1331a) (JERTSCHIKOWSKI, B. 32, 2079 Anm.). Pinonsäure geht bei längerem Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° in 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 551) über (BARBIER, GRIGNARD, C. r. 148, 646). Beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad erfolgt Umlagerung in die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC{-}CH_2$ / $(CH_3)_2C{-}O{-}CO$ (Syst. No. 2475) (BAE., B. 29, 326). Durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 185—200° entsteht inakt. Pinolsäure (S. 25); destilliert man die erhaltene Rohsäure direkt im Vakuum, so entsteht inaktive Pinocampholensäure (Bd. IX, S. 75) (TIEMANN, KERSCHBAUM, B. 33, 2663).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Aus dl-Pinonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumacetat in Eisessig (BAEYER, B. 29, 24). Durch Vereinigung gleicher Mengen der beiden optisch-aktiven Formen vom Schmelzpunkt 129° (S. 623) (GILDEMEISTER, KÖHLER, C. 1909 II, 2158). — Dicke Tafeln oder Prismen (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (SLAVÍK, in Groth, Ch. Kr. 3, 741). F: 150° (B.; GI., K.). D: 1,210 (S.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot C(N:NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 206° bis 207° (TIEMANN, KERSCHBAUM, B. 33, 2664).

d) ***Ölige Pinonsäuren*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Die als ölige Pinonsäure beschriebenen Präparate sind Gemische, die außer enantiostereomeren wahrscheinlich noch diastereomere Pinonsäuren enthalten; vgl. PERKIN, SIMONSEN, Soc. 95, 1175.

α) ***Ölige Pinonsäure von Tiemann, Semmler*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Durch Oxydation von Pinen mit wäßr. Kaliumpermanganat unter 0° (T., SE., B. 28, 1345; 29, 532). — Zähflüssiges Öl. Kp: 310—315° (geringe Zersetzung); Kp_{22}: 193° bis 195° (T., SE., B. 28, 1345); Kp_{15}: 186—188 (T., SE., B. 29, 532). — Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,18) erhält man Terebinsäure (Syst. No. 2619) und etwas Oxalsäure (T., SE., B. 28, 1346). Oxydation mit heißer Chromsäuremischung führt zu Terebinsäure, Isooxycamphersäure (Bd. III, S. 820), Isocamphoronsäure (Bd. II, S. 835) und Essigsäure (T., SE., B. 28, 1347). Beim Erhitzen mit überschüssiger sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung entstehen Oxyisocamphoronsäure (Bd. III, S. 571), Oxytrimethylbernsteinsäure (Bd. III, S. 457) und α.α-Dimethyl-tricarballylsäure (Bd. II, S. 827) (T., SE., B. 28, 1349). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entstehen Aceton, ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14} (Bd. V, S. 121) und Pinophoron (Bd. VII, S. 64) (SE., HOFFMANN, B. 37, 239).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Beim Digerieren von roher Pinonsäure mit Alkohol und H_2SO_4 (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 95, 1174). — Kp_{16}: 147—148°.

β) ***Ölige Pinonsäure von Tiemann, Kerschbaum*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Neben fester dl-Pinonsäure und Pinoylameisensäure durch Oxydation von 180 g französischem (?)[1]) Terpentinöl mit einer Lösung von 420 g $KMnO_4$ in 6 l Wasser unterhalb 20° (T., K., B. 33, 2662). — Öl. Kp_{21}: 190—195°; dreht im 10-cm-Rohr bis zu +19° (T., K.). — Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entsteht aktive Pinolsäure (S. 25); destilliert man die erhaltene Rohsäure direkt im Vakuum, so entsteht linksdrehende Pinocampholensäure (Bd. IX, S. 75) (T., K.).

γ) ***Ölige Pinonsäure von Harries, Neresheimer*** $C_{10}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_4H_4(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Beim Kochen des Pinenozonids (Bd. V, S. 152) (dargestellt aus einem Pinen vom Kp_{15}: 50°; α_D^{19}: +9° bei l = 10 cm) mit Wasser (H., N., B. 41, 39). — Öl. Kp_{10-12}: 178—180°; D_4^{15}: 1,108; $[\alpha]_D^{20}$: +12° 56′ (in Chloroform; p = 5,34).

19. ***1-Methoäthyl-2-äthylon-cyclopropan-essigsäure-(1), 1-Isopropyl-2-acetyl-cyclopropylessigsäure, α-Tanacetketocarbonsäure, α-Thujaketonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot HC \\ H_2C \end{matrix} {>}C{<} \begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SEMMLER, B. 33, 275, 2454. — B. Durch Oxydation von α-Thujon (Bd. VII, S. 92) (WALLACH, BÖCKER, A. 336, 266; vgl. W., A. 272, 113) oder von Tanaceton (Bd. VII, S. 93) (W., B.; vgl. SEMMLER, B. 25, 3347; TIEMANN, SM., B. 30, 431) mit wäßr. $KMnO_4$ bei 0°. — Blättchen (aus Wasser),

[1]) Die Beziehungen zwischen dem optischen Verhalten der (rechtsdrehenden) öligen Pinonsäure und dem optischen Verhalten des Ausgangsmaterials sind ungeklärt; vgl. T., SEMMLER, B. 29, 532.

Tafeln (aus Äther). Rhombisch (bisphenoidisch) (TUTTLE, *Z. Kr.* **27**, 528; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 742). F: 74,5° (TIE., SEM.), 75—76° (W., *A.* **272**, 113). Löslich in ca. 40 Tln. siedendem Wasser (W., *A.* **272**, 113); in Äther schwerer löslich als die β-Thujaketonsäure (Bd. III, S. 740) (W., *A.* **275**, 164). $[\alpha]_D^{20}$: + 191,98° (in Äther; p = 7,193) (W., B.); $[\alpha]_D^{8}$: + 191,99° (in Äther; p = 6,20) (W., B.). — Geht bei längerem Erhitzen in wäßr. Lösung, rasch beim Erhitzen im Vakuum auf 150° in β-Thujaketonsäure über (TIE., SEM., *B.* **30**, 432); bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entstehen β-Thujaketonsäure und Thujaketon (Bd. I, S. 745) (W., *A.* **275**, 165). Mit Brom und Natronlauge entsteht α-Tanacetogendicarbonsäure (Bd. IX, S. 743) (SEM., *B.* **25**, 3348). — Das Semicarbazon schmilzt bei 182—183° (WALLACH, *B.* **30**, 426), bei 198,5° (SEYLER, *B.* **35**, 552). — $AgC_{10}H_{15}O_3$. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., *A.* **272**, 113).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_3H_3[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure in warmer alkal. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (WALLACH, *A.* **272**, 115). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, vorher erweichend, gegen 168° unter Zersetzung (W., *A.* **272**, 115); F: 168,5° (SEMMLER, *B.* **25**, 3347). Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und in viel siedendem Wasser (W., *A.* **272**, 115). — $C_{10}H_{17}O_3N + HCl$. F: 128—129° (WALLACH, *B.* **30**, 423). — $C_{10}H_{17}O_3N + HBr$. F: 176—177° (W., *B.* **30**, 423).

20. ***Oxo-carbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3$, vielleicht $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ OC\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (von TIEMANN, *B.* **28**, 2173; **29**, 3015, als „Pinonsäure" bezeichnet). Zur Konstitution vgl. BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **7**, 550.

a) ***Linksdrehende Form***, „l-Pinonsäure" $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_9H_{15}\cdot CO_2H$. *B.* Neben Dioxydihydro-α-campholensäure (S. 374) durch Oxydation des Natriumsalzes der rechtsdrehenden α-Campholensäure (Bd. IX, S. 71) in eiskalter wäßr. Lösung mit einer 2%igen wäßr. Lösung von ca. 1 Mol.-Gew. $KMnO_4$ (T., *B.* **29**, 3014). Durch trockne Destillation der Dioxydihydro-α-campholensäure (T., *B.* **29**, 129; T., SEMMLER, *B.* **29**, 533). — Krystalle (aus Wasser). Tetragonal (FOCK, *B.* **29**, 3016). F: 98—99°; Kp_{12}: 178—180° (T., *B.* **29**, 3015). α_D: —21° 24′ (l = 10 cm) (T., *B.* **29**, 3016). Ähnelt in ihrem sonstigen Verhalten sehr der Pinonsäure (S. 622) aus Pinen (T., *B.* **29**, 3016). — Bei der Oxydation in wäßr. Lösung mit Chromsäure und Schwefelsäure entstehen Isocamphoronsäure (Bd. II, S. 835) und Isooxycamphersäure (Bd. III, S. 820), außerdem geringe Mengen Terpenylsäure (Syst. No. 2619), Terebinsäure (Syst. No. 2619) und Essigsäure (T., *B.* **29**, 3024). Alkalische Bromlösung wirkt unter Bildung von Pinsäure ein (T., *B.* **29**, 3016). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure wird die Verbindung $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot HC\text{——}CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot O\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2475) gebildet (T., *B.* **29**, 3016). Mehrstündiges Erhitzen mit konz. alkoh. Kalilauge auf 280° im geschlossenen Rohr führt zu einer Oxycarbonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ (S. 25, No. 20) (T., *B.* **30**, 409).

Oxim $C_{10}H_{17}O_3N = HO\cdot N:C_9H_{15}\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Wasser). F: 147° (TIEMANN, *B.* **29**, 3016).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_9H_{15}\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 232° (TIEMANN, *B.* **29**, 3016).

b) ***Inaktive Form*** $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_9H_{15}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation der inaktiven Pinocampholensäure von TIEMANN, KERSCHBAUM (Bd. IX, S. 75) in kalter Sodalösung mit $KMnO_4$ (T., K., *B.* **33**, 2667). — Siedet unter 20 mm Druck bei 175—200°.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_9H_{15}\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Alkohol). F: 232° (T., K.).

21. ***Fenchenonsäure*** $C_{10}H_{16}O_3 = O:C_9H_{15}\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Neben cis-Apocamphersäure bei der Oxydation von Isopinen (Bd. V, S. 164) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung bei 60—70° (ASCHAN, *C.* **1909** II, 27). — Blättchen oder Prismen (aus viel Wasser). F: 126—128°.

6. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_3$.

1. ***1-Methyl-cyclohexanon-(3)-[α-isobuttersäure]-(4), α-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyl]-isobuttersäure, p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(8), Menthon-carbonsäure-(8)*** $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Lactam der 3-Amino-p-menthan-dicarbonsäure-(3.8) (Syst. No. 3366) durch 5-stdg. Kochen

[1]) Wahrscheinlich nicht einheitlich; vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] KOMPPA, ROSCHIER, *C.* **1917** I, 751.

von 45 g Pulegon mit 25 g KCN in verd. Alkohol (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1874). Aus dem Lactam der 3-Amino-p-menthen-(3)-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3181) durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge, langsamer mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure (C., L.). — Nadeln (aus verd. Eisessig oder Essigester). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Äther, schwer in Wasser. $[\alpha]_D$: — 23,0° (in absol. Alkohol; 0,2500 g in 25 ccm Lösung).

Semicarbazon $C_{12}H_{21}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_8(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 188° (Zers.); schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol (C., L., *Soc.* **89**, 1875).

2. ***3-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), m-Menthanon-(2)-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{18}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CH(CH_3)_2\end{matrix}$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester mit Isopropyljodid und Natriumäthylat (KÖTZ, MICHELS, *A.* **348**, 95). — Kp_{10}: 128°. — Durch Verseifung und CO_2-Abspaltung entsteht m-Menthanon-(2) (Bd. VII, S. 33).

3. ***3-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1), m-Menthanon-(4)-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{18}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2 —— CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CH(CH_3)_2\end{matrix}$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester mit Isopropyljodid und Natriumäthylat (KÖTZ, MICHELS, *A.* **348**, 95). — Kp_{10}: 125—127°. — Durch folgeweise Verseifung und CO_2-Abspaltung entsteht m-Menthanon-(4) (Bd. VII, S. 33).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{14}H_{25}O_3N_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 130° (K., M., *A.* **348**, 95).

4. ***4 - Methyl - 1 - methoäthyl - cyclohexanon - (2) - carbonsäure - (1), p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(4), Menthon-carbonsäure-(4)*** $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CH(CH_3)_2\end{matrix}$. Infolge der Anwesenheit der zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen von 4-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäuren-(1) denkbar, jede eine inaktive eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form umfassend. Über die sterischen Beziehungen der im folgenden unter a) und unter b) aufgeführten Verbindungen ist nichts bekannt.

a) ***Derivat einer inaktiven 4-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Wurde erhalten im Gemenge mit etwas 2-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester aus nicht ganz einheitlichem 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 608) mit Isopropyljodid und Natriumäthylat (EINHORN, KLAGES, *B.* **34**, 3793). — Flüssig. Kp_{20}: 165—168°. — Liefert beim Kochen mit konz. alkoh. Kalilauge ein inaktives p-Menthanon-(3) (Bd. VII, S. 44).

b) ***Derivate einer aktiven 4-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des akt. 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters-(1) (S. 608), dargestellt aus 50 g Ester und 10,6 g Kalium unter Xylol, mit 30 g Isopropylchlorid unter Druck bei 120° (7—8 Stdn.) (KÖTZ, SCHWARZ, *A.* **357**, 200; vgl. K., HESSE, *A.* **342**, 325). — Kp_{10}: 135—137°; D^{14}: 1,009 (K., H.). — Wird von verd. Schwefelsäure nicht verseift; mit alkoh. Kalilauge entsteht ein rechtsdrehendes p-Menthanon-(3) (Bd. VII, S. 43) (K., H.). Läßt sich durch Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol auf 132° zu β'-Methyl-α-isopropyl-pimelinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 728) aufspalten (K., SCH.).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{14}H_{25}O_3N_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 144—145° (KÖTZ, HESSE, *A.* **342**, 327).

5. ***1 - Methyl - 4 - methoäthyl - cyclohexanon - (3) - carbonsäure - (2), p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2), Menthon-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{18}O_3 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2\\CH(CO_2H)\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. Die Anwesenheit der drei asymmetrischen Kohlenstoffatome läßt die Existenz von diastereoisomeren Formen der 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2) als möglich erscheinen. Über die sterischen Beziehungen der im folgenden unter a) und unter b) aufgeführten Verbindungen ist nichts bekannt.

a) ***Genetisch mit l-Menthon verknüpfte p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2H$. *B.* Neben p-Menthanon-(3)-dicarbonsäure-(2.2 oder 2.4) (Syst. No. 1331a) bei der Einw. von Natrium und CO_2 auf l-Menthon (ODDO, *G.* **27** II, 97). — Farbloses, nahezu geruchloses, dickes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig löslich in Ligroin, schwer in Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung. — Zersetzt sich beim Erwärmen. Mit $NaNO_2$ in wäßr. Lösung entsteht 2-Isonitroso-p-menthanon-(3) (Bd. VII, S. 567). — $AgC_{10}H_{17}O_3$. Zersetzt sich bei ca. 100°.

b) ***Derivat einer genetisch mit Pulegon verknüpften p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{18}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5 g akt. β-Methyl-α'-isopropyl-pimelinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 728) und 1,1 g Natriumdraht bei 100—140° (KÖTZ, SCHWARZ, *A.* **357**, 210). — Gelbliches Öl von schwachem Pfefferminzgeruch. Kp_{14}: 146°. Alkoh. $FeCl_3$ gibt Violettfärbung. — Liefert bei der Verseifung und CO_2-Abspaltung ein rechtsdrehendes p-Menthanon-(3) (Bd. VII, S. 43).

6. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(2), p-Menthanon-(6)-carbonsäure-(2), Carvomenthon-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_{18}O_3 =$ $CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CO\text{———}CH_2\\CH(CO_2H)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Die Anwesenheit der 3 asymmetrischen Kohlenstoffatome läßt die Existenz von diastereoisomeren Formen der 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(2) als möglich erscheinen. Die sterische Zusammengehörigkeit der hier behandelten Säure mit den ihr folgenden (unter sich sterisch übereinstimmenden) Derivaten ist nicht ganz sicher.

B. Aus 6-Cyan-carvomenthon (s. u.) beim mehrtägigen Kochen mit konz. Salzsäure neben einer nicht isolierten stereoisomeren Säure (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1830). — Prismen (aus CCl_4). F: 146—147°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol, Äther, Alkohol. $[\alpha]_D^{22}$: —4,3° (in Essigester; 0,3808 g in 25 ccm Lösung).

p-Menthanon-(6)-carbonsäure-(2)-nitril, 6-Cyan-carvomenthon $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_7(:O)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrobromid (s. u.) in 10 Tln. Methylalkohol mit Zinkstaub bei 0° (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 1829). Aus d-Carvotanaceton (Bd. VII, S. 75) und KCN in warmer verd. alkoh. Lösung (L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol. — Liefert mit konz. Salzsäure 2 stereoisomere Carvomenthon-carbonsäuren-(6), mit Alkali Carvotanaceton. Bildet ein Oxim vom Schmelzpunkt 156—157°.

8-Chlor-p-menthanon-(6)-carbonsäure-(2)-nitril, 8-Chlor-6-cyan-carvomenthon, 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrochlorid $C_{11}H_{16}ONCl = (CH_3)[(CH_3)_2CCl]C_6H_7(:O)\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von 6-Cyan-dihydrocarvon (S. 640) mit bei 0° gesättigter wäßr. Salzsäure (L., *Soc.* **89**, 1826). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°. Schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol und heißem Äther. $[\alpha]_D^{18}$: +25,3° (in absol. Alkohol; 0,3996 g in 25 ccm Lösung). — Wird durch Alkalien oder heißes Wasser zersetzt.

8-Brom-p-menthanon-(6)-carbonsäure-(2)-nitril, 8-Brom-6-cyan-carvomenthon, 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrobromid $C_{11}H_{16}ONBr = (CH_3)[(CH_3)_2CBr]C_6H_7(:O)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Cyan-dihydrocarvon und HBr in Eisessig (L., *Soc.* **89**, 1826). - Krystalle (aus Alkohol). F: 82—83°. — Liefert mit Brom in Eisessig-Bromwasserstoffsäure ein Produkt, das beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig in 1-Brom-6-cyan-dihydrocarvon (S. 641) übergeht.

8.9-Dibrom-p-menthanon-(6)-carbonsäure-(2)-nitril, 8.9-Dibrom-6-cyan-carvomenthon, 6-Cyan-dihydrocarvon-dibromid $C_{11}H_{15}ONBr_2 = (CH_3)[(CH_3)(CH_2Br)CBr]C_6H_7(:O)\cdot CN$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen aus 6-Cyan-dihydrocarvon und Brom in CCl_4 oder CS_2; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und dann aus Essigester (L., *Soc.* **89**, 954).

a) Hochschmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°. $[\alpha]_D^{18}$: +29,0° (in Alkohol; 0,3970 g in 25 ccm Lösung).

b) Niedrigschmelzende Form. Prismen (aus Alkohol). F: 91—92°. Leichter löslich als das hochschmelzende Isomere. $[\alpha]_D^{18}$: +6,0° (in absol. Alkohol; 0,3965 g in 25 ccm Lösung).

8-Jod-p-menthanon-(6)-carbonsäure-(2)-nitril, 8-Jod-6-cyan-carvomenthon, 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrojodid $C_{11}H_{16}ONI = (CH_3)[(CH_3)_2CI]C_6H_7(:O)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Cyan-dihydrocarvon und bei 20° gesättigter wäßr. Jodwasserstoffsäure (L., *Soc.* **89**, 1827). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82°. Färbt sich am Licht dunkelbraun.

7. ***3-Methyl-1-[1²-metho-propyl]-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)***
$C_{11}H_{18}O_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\text{—}CH_2\\ \vert \\ H_2C\text{——}CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]C_5H_5(:O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester und Isobutyljodid in Gegenwart von Natriumstaub und Toluol (DESFONTAINES, *C. r.* **138**, 210; HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* **140**, 1206). — Kp_{20}: 188—190°; D^{15}: 0,994; $[\alpha]_D$: +30° 33′ (H., D.). — Liefert mit alkoh. Kalilauge β′-Methyl-α-isobutyl-adipinsäure (Bd. II, S. 728) (D.).

8. ***1.2.2-Trimethyl-3-äthylon-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** („Acetocamphenylcarbonsäure") $C_{11}H_{18}O_3 = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{array} \!\!> C(CH_3) \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von „Campherylmalonsäureester" (Syst. No. 2621) mit konz. Barytwasser (WINZER, *A.* **257**, 311). Der Äthylester wird erhalten, wenn man „Campherylmalonsäureester" ca. 8 Tage mit Natriumäthylat in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temp. stehen läßt (W.). — Prismen (aus Benzol mit Ligroin). F: 95°. Krystallisiert aus Wasser in (wasserhaltigen?) Blättern vom Schmelzpunkt 68—69°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, reichlich in heißem Wasser. — $AgC_{11}H_{17}O_3$. — Bariumsalz. Krystallinisch (aus absol. Alkohol mit Äther). Äußerst leicht löslich in Wasser.

Oxim $C_{11}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure in wäßr. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (WINZER, *A.* **257**, 317). — Nadeln. F: 166°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

Äthylester $C_{13}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5I (WINZER, *A.* **257**, 315). Eine weitere Bildung s. o. bei der Säure. — Schwach campherartig riechendes Öl. Kp: 280—281° (korr.). Mischbar mit Alkohol und Äther. — Wird durch wäßr. Alkalien kaum angegriffen.

9. ***1.1.2.5-Tetramethyl-cyclopentan-oxalylsäure-(2), α-Oxo-1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentylessigsäure, 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentylglyoxylsäure, Campholoylameisensäure*** $C_{11}H_{18}O_3 = \begin{array}{l} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{array} \!\!> C(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Nitril, Campholoylcyanid $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO \cdot CN$. *B.* Aus 20 g Campholsäurechlorid (Bd. IX, S. 36) und 1,5 g trocknem AgCN bei 100° (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 327). — Tafeln (aus Äther). F: 33°. Kp: 227°. — Wird von Kalilauge in HCN und Campholsäure zerlegt, ebenso beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° in Campholsäure, NH_4Cl und CO.

7. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_3$.

1. ***1-Methyl-cyclohexanon-(3)-[β-isovaleriansäure]-(4), β-[2-Oxo-4-methyl-cyclohexyl]-isovaleriansäure, [3-Oxo-p-menthyl-(8)]-essigsäure, Menthon-essigsäure-(8)*** (Pulegon-Essigsäure) $C_{12}H_{20}O_3 =$ $CH_3 \cdot HC \!<\! \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \!\!> CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der Enolform $CH_3 \cdot HC \!<\! \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \text{——} C \end{array} \!\!> C \text{——} C(CH_3)_2 \;\; O - CO - CH_2$ (Syst. No. 2461) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge. Abdestillieren des Alkohols und Ansäuern (VORLÄNDER, MAY, KÖNIG, *A.* **345**, 191). Aus dem Ketodilacton der [3-Oxo-p-menthyl-(8)]-malonsäure (Pulegon-Malonsäure, Syst. No. 1331a) durch 6-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 200° im geschlossenem Rohr (V., M., KÖN.). Die Ester der Pulegon-Essigsäure entstehen bei 4-stdg. Erwärmen des Lactons der Enolform mit wasserfreiem Methylalkohol bezw. Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (V., M., KÖN.); man verseift durch 10-tägiges Stehenlassen mit alkoh. Kalilauge (V., KÖTHNER, *A.* **345**, 171). Die Ester entstehen ferner neben denen der Pulegon-Malonsäure durch Erwärmen des Ketodilactons der Pulegon-Malonsäure mit wasserfreiem Methylalkohol bezw. Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure (V., KÖTH.). — Krystalle (aus verdunstendem Äther). F: 67—68°; schwer löslich in Wasser und kaltem Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, CS_2, Benzol und heißem Petroläther; $[\alpha]_D^{20}$: —3,2° bezw. —2,6° (in Alkohol; c = 1,084 bezw. 1,3654) (V., M., KÖN.). — Geht beim Erhitzen auf 115° in das Lacton der Enolform über (V., M., KÖN.).

Semicarbazon $C_{13}H_{23}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_8(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen von Pulegon-Essigsäure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] LAPWORTH, ROYLE, *Soc.* **117**, 743.

in wäßr.-alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (V., M., Kön., *A.* **345**, 193). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186—188° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Sodalösung, unlöslich in überschüssiger verd. Salzsäure.

Methylester $C_{13}H_{22}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. bei der Säure. — Leicht bewegliches Öl von schwachem Pfefferminzgeruch. Kp_{24}: 155—157°; $[\alpha]_D^{20}$: —6,88° (in 98°/₀igem Methylalkohol; c = 3,291) (V., M., Kön., *A.* **345**, 194).

Äthylester $C_{14}H_{24}O_3 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Öl von schwachem Pfefferminzgeruch. Kp_{25}: 166,5—169°; $[\alpha]_D^{20}$: —0,94° (in Alkohol; c = 7,237) (V., M., Kön., *A.* **345**, 195). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° die Verbindung $CH_3\cdot HC\langle{CH_2-CH_2 \atop CH_2-C}\rangle C—C(CH_3)_2$ … $=C—NH—CO—CH_2$ (Syst. No. 3181).

2. ***1.2.2-Trimethyl-3-[propylon-(3²)]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Acetylcampholsäure*** $C_{12}H_{20}O_3 = {CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \atop H_2C——CH_2}\rangle C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{13}H_{22}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyancampholsäuremethylester (Bd. IX, S. 767) und $CH_3\cdot MgI$ in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit eiskalter 20°/₀iger Schwefelsäure (Haller, Weimann, *C. r.* **144**, 298). — Nahezu farbloses, mit der Zeit gelb werdendes Öl von ziemlich angenehmem Geruch. Kp_{50}: 190°, $[\alpha]_D$: +73,29°.

Semicarbazon des Methylesters $C_{14}H_{25}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. Weiße Nadeln. F: 251°; löslich in Alkohol (H., W., *C. r.* **144**, 299).

3. **1.2.2-Trimethyl-3-[butylon-(3²)]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Propionylcampholsäure** $C_{13}H_{22}O_3 = {CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \atop H_2C——CH_2}\rangle C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{26}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyancampholsäureäthylester (Bd. IX. S. 767) und $C_2H_5\cdot MgI$ in Äther; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit eiskalter 20°/₀iger Schwefelsäure (Haller, Weimann, *C. r.* **144**, 298). — Blaßgelbliche, mit der Zeit nachdunkelnde Flüssigkeit. Kp_{25}: 198°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{16}H_{29}O_3N_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 180,5° (H., W., *C. r.* **144**, 299).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_3$.

1. ***Cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1), 4-Keto-Δ¹-tetrahydrobenzoesäure*** $C_7H_8O_3 = OC\langle{CH_2\cdot CH \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle C\cdot CO_2H$.

3.3.5.5.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1), 3.3.5.5.6-Pentachlor-4-keto-Δ¹-tetrahydrobenzoesäure $C_7H_3O_3Cl_5 = OC\langle{CCl_2\cdot CH \atop CCl_2\cdot CHCl}\rangle C\cdot CO_2H$. *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in eine auf 100° erwärmte Lösung von 1 Tl. 4-Oxy-benzoesäure in 20 Tln. Eisessig (Zincke, *A.* **261**, 249). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 180° bis 181°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Benzin. — Wird von KI oder $SnCl_2$ zu 3.5-Dichlor-4-oxy-benzoesäure reduziert. Beim Kochen mit Wasser oder bei der Einw. von Alkali tritt Zersetzung ein.

2. ***Cyclohexen-(1)-on-(3 oder 5)-carbonsäure-(1), 3 oder 5-Keto-Δ¹-tetrahydrobenzoesäure*** $C_7H_8O_3 = H_2C\langle{CO—CH \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle C\cdot CO_2H$ oder $H_2C\langle{CH_2\cdot CH \atop CO\cdot CH_2}\rangle C\cdot CO_2H$.

2.4.4.5.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1), 2.4.4.5.6.6-Hexachlor-3-keto-Δ¹-tetrahydrobenzoesäure $C_7H_2O_3Cl_6 = Cl_2C\langle{CO\cdot CCl \atop CHCl\cdot CCl_2}\rangle C\cdot CO_2H$ oder

2.3.4.4.6.6-Hexachlor-cyclohexen-(1)-on-(5)-carbonsäure-(1), 2.3.4.4.6.6-Hexachlor-5-keto-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure $C_7H_2O_3Cl_6 = Cl_2C<\begin{smallmatrix}CHCl\cdot CCl\\CO - CCl_2\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$. *B.* Bei 6 bis 7-tägigem Stehen einer fortwährend mit Chlor gesättigten Lösung von 1 Tl. 3-Oxy-benzoesäure in 10 Tln. Eisessig (ZINCKE, *A.* **261**, 236). — Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 190° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol und Eisessig. — Wird von $SnCl_2$ in alkoh. oder essigsaurer Lösung zu 2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzoesäure reduziert. Scheidet aus KI Jod aus unter Bildung von 2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzoesäure. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter CO_2-Entwicklung; auch beim Lösen in Alkali erfolgt Zersetzung. Beim Kochen mit Alkohol entsteht 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzoesäure. Gibt, in Alkohol gelöst, bei der Einw. von HCl keinen Ester.

3. ***Cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1), 6-Keto-Δ^1-tetrahydrobenzoesäure*** bezw. ***Cyclohexadien-(1.5)-ol-(6)-carbonsäure-(1), $\Delta^{1.6}$-Dihydrosalicylsäure***[1]) $C_7H_8O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$ bezw. $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2 - CH\\CH: C(OH)\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) mit 40%iger wäßr. Natronlauge bei 150—160° (KÖTZ, *A.* **358**, 201), oder mit wäßr.-alkoh. Natronlauge im Wasserbade (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**. 495). — Krystalle (aus Wasser). Riecht phenolartig und greift die Haut an. F: 128°. Sublimiert in Nadeln. — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 50). Gibt kein Semicarbazon.

Äthylester $C_9H_{12}O_3 = C_6H_7O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 602) mit Eisessig und Natriumacetat (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 494). Aus 1-Brom-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 602) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck (KÖTZ, *A.* **358**, 200; D. R. P. 215424; *C.* **1909** II, 2102) oder durch Kochen mit Anilin in Äther (K., G., *J. pr.* [2] **80**, 495). — Wasserklare Flüssigkeit. Kp_{13}: 103—104°. Entfärbt $KMnO_4$-Lösung; färbt $FeCl_3$-Lösung braun.

4. ***Cyclohexen-(2)-on-(6)-carbonsäure-(1), 6-Keto-Δ^2-tetrahydrobenzoesäure*** bezw. ***Cyclohexadien-(2.5)-ol-(2)-carbonsäure-(1), $\Delta^{2.5}$-Dihydrosalicylsäure***[1]) $C_7H_8O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $H_2C<\begin{smallmatrix}CH = CH\\CH: C(OH)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$.

1-Brom-cyclohexen-(2)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, 1-Brom-6-keto-Δ^2-tetrahydrobenzoesäure-äthylester bezw. 1-Brom-cyclohexadien-(2.5)-ol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester, 1-Brom-$\Delta^{2.5}$-dihydrosalicylsäure-äthylester $C_9H_{11}O_3Br = H_2C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $H_2C<\begin{smallmatrix}CH = CH\\CH: C(OH)\end{smallmatrix}>CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt 5 g Cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester bezw. Cyclohexadien-(1.5)-ol-6-carbonsäure-(1)-äthylester (s. o.) in 10 g CS_2 mit 2 Atomen Brom in CS_2 unter Eiskühlung um, entfernt das Lösungsmittel durch Destillation im Vakuum und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck (KÖTZ, *A.* **358**, 202). — Gelbe Flüssigkeit. Kp: 155° im Vakuum. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Salicylsäureäthylester.

5. ***Cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1), 2-Keto-Δ^3-tetrahydrobenzoesäure bezw. Cyclohexadien-(1.3)-ol-(2)-carbonsäure-(1), $\Delta^{1.3}$-Dihydrosalicylsäure***[1]) $C_7H_8O_3 = HC<\begin{smallmatrix}CH - CO\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $HC<\begin{smallmatrix}CH\cdot C(OH)\\CH_2 - CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu 1,65 g Natrium in 50 ccm trocknem Äther 4,8 g Cyclohexen-(1)-on-(3) und leitet CO_2 ein, während man den Äther in schwachem Sieden erhält (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 506). — Gibt mit $FeCl_3$ violette Färbung. — Zersetzt sich beim Kochen mit etwas Schwefelsäure in CO_2 und Cyclohexenon. — $AgC_7H_7O_3$. Hellgrauer Niederschlag.

Äthylester $C_9H_{12}O_3 = C_6H_7O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid in Alkohol (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 507). Man gibt zu einem Gemisch von Cyclohexen-(1)-on-(3) mit Oxalester Natriumäthylat bei höchstens —5°, verdünnt mit Eis und Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum (K., G., *J. pr.* [2] **80**, 508). — Gelbes Öl. Kp_{15}: 115—117°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_3$.

1. ***2-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1) und 2-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{10}O_3 = OC<\begin{smallmatrix}CH: C(CH_3)\\CH_2 - CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ und $OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\CH_2 - CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CO_2H$.

---

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

2-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Formel I) und **2-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester** (Formel II), „Hagemannscher Ester" $C_{10}H_{14}O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH_2—CH_2}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (I) und $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(CH_3)}{CH_2—CH_2}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (II).

B. HAGEMANN (*B.* **26**, 879) erhitzte eine mit 100 g Acetessigsäureäthylester und 70 g Dijodmethan versetzte Lösung von 17,7 g Natrium in 280 ccm absol. Alkohol 15—20 Minuten im Wasserbade, destillierte den Alkohol im Vakuum ab, säuerte den mit Wasser bis zur klaren Lösung versetzten Rückstand mit Essigsäure bis zur beginnenden CO_2-Entwicklung an, extrahierte das ausgeschiedene Öl mit Äther, destillierte das in den Äther übergegangene Öl nach Abdampfen des Äthers mit Wasserdampf und fraktionierte den mit Natriumsulfat in Äther getrockneten Rückstand unter vermindertem Druck. Das so erhaltene Produkt, das HAGEMANNsche „Estergemisch", besteht nach DIECKMANN (*B.* **45** [1912], 2690, 2691) aus 2-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ester I) oder aus einem Gemisch desselben mit 2-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ester II), in dem der Ester I weitaus überwiegt (vgl. RABE, RAHM, *B.* **38**, 969; MERLING, *B.* **38**, 982; RABE, SPENCE, *A.* **342**, 328; MERLING, WELDE, *A.* **366**, 143). Ein ähnliches Produkt erhält man durch 2-stdg. Erhitzen von 136 g 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (F: 79°) (Syst. No. 1452) mit 11,5 g Natrium und 250 ccm absol. Alkohol auf 95—115°, Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck im Luftstrom, Ansäuern des mit Wasser versetzten Rückstandes mit Essigsäure bis zur beginnenden CO_2-Entwicklung, Aufnehmen des ausgeschiedenen Öls mit Äther, Trocknen der äther. Lösung und Fraktionieren (RABE, RAHM, *B.* **38**, 970; vgl. D., *B.* **45**, 2690). — Das nach diesen Methoden dargestellte Produkt zeigt folgendes Verhalten: Farblose Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruch und bitterem Geschmack (H., *B.* **26**, 880). Kp_{18}: 155—156° (korr.); Kp_{19-21}: 157—159° (korr.) (RABE, RAHM, *B.* **38**, 971; RABE, SP., *A.* **342**, 336); Kp_{19}: 147—148°; Kp_{25}: 154—156°; Kp_{35}: 174° bis 176°; Kp_{100}: 194—196° (CALLENBACH, *B.* **30**, 641); Kp_{24}: 152—155° (H., *B.* **26**, 880); Kp (bei gewöhnlichem Druck): 268—272° (SKITA, ARDAN, KRAUSS, *B.* **41**, 2943). $D_4^{16,1}$: 1,0791 (H., *B.* **26**, 880); D_4^{17}: 1,0813 (C., *B.* **30**, 641); D_4^{20}: 1,0775—1,0783 (RABE, SP., *A.* **342**, 336, 337). $n_D^{16,1}$: 1,4852 (H., *B.* **26**, 880); n_D^{20}: 1,4915—1,4927 (RABE, SP., *A.* **342**, 336, 337). Löslichkeit in Natronlauge: RABE, SP., *A.* **342**, 340. Färbung mit $FeCl_3$: RABE, SP., *A.* **342**, 339. — Bei der Reduktion im Wasserstoffstrom in Gegenwart von Nickel bei 280—285° entsteht der Äthylester der 2-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) oder der 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) oder ein Gemisch beider Ester (s. Bd. IX, S. 47) (SK., A., K., *B.* **41**, 2943). Bei der Reduktion mit Wasserstoff (bei einer Atmosphäre Überdruck) und kolloidalem Palladium als Katalysator in alkoholischer, schwach salzsaurer Lösung erhält man 2-Methyl-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 607) (SK., *B.* **42**, 1631). Durch Einw. von Brom in CS_2-Lösung unter Kühlung und Abspaltung von HBr aus dem gebildeten Produkt entsteht 2-Methyl-4-oxy-benzoesäure-äthylester (RABE, RAHM, *B.* **38**, 972). Beim Kochen mit 5—10%iger Schwefelsäure wird unter CO_2-Entwicklung 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 54) gebildet (H., *B.* **26**, 884). Beim Kochen mit Isopropyljodid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung erhält man 2-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 639) (C., *B.* **30**, 645; vgl. D., *B.* **45**, 2700). Mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol entsteht ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 169° (S. 632) (RABE, RAHM, *B.* **38**, 971).

Durch Behandlung mit Alkali wird das HAGEMANNsche „Estergemisch" in ein Alkalisalz übergeführt, das bei Zerlegung mit Mineralsäuren einen Ester liefert, welcher die Enolform $HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot C(CH_3)}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. DIECKMANN, *B.* **45**, 2691, 2698) enthält und dessen Enolgehalt allmählich, bei der Destillation rasch abnimmt unter Übergang in den Ketoester (s. o.); das durch Destillation des enolhaltigen Esters erhaltene Produkt, der „acide Ester" CALLENBACHS enthält daher nur sehr geringe Mengen der Enolform und besteht aus dem Ketoester II, dem wechselnde Mengen des bei der Destillation des Esters II entstehenden Ketoesters I zugemischt sind (D., *B.* **45**, 2691; vgl. H., *B.* **26**, 881; C., *B.* **30**, 641; RABE, SP., *A.* **342**, 332). Es zeigt folgende Eigenschaften: Kp_{18}: 146—148° (C., *B.* **30**, 641); Kp_{24-25}: 163° (korr.) (RABE, SP., *A.* **342**, 339). D^{17}: 1,0816 (C., *B.* **30**, 641); D_4^{20}: 1,0856 (RABE, SP., *A.* **342**, 339). n_D: 1,4859 (C., *B.* **30**, 643); n_D^{20}: 1,4877 (RA., SP., *A.* **342**, 339). Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 956. Löslichlichkeit in Natronlauge: RABE, SP., *A.* **342**, 341. Geschwindigkeit der Verseifung mit Kalilauge: C., *B.* **30**, 642; vgl. H., *B.* **26**, 882. Färbung mit $FeCl_3$: RABE, SP., *A.* **342**, 339. Mit Isopropyljodid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung entsteht 2-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (C., *B.* **30**, 643; vgl. D., *B.* **45**, 2700). Bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol entsteht das Semicarbazon vom Schmelzpunkt 169° (S. 632) (RABE, RAHM, *B.* **38**, 971).

Schüttelt man die Lösung des HAGEMANNschen „Estergemisches" in der gleichen Menge eines Gemisches von 1 Tl. Äther und 1 Tl. Petroläther wiederholt mit verd. Natronlauge, unter Kühlung und trennt nach kurzem Stehen die entstandenen Schichten, so verbleibt ein Teil in der ätherischen Lösung; dieses alsdann fraktionierte Produkt, CALLENBACHS „neutraler Ester" besteht nach DIECKMANN (*B.* **45**, 2691) ähnlich wie der mit Alkali nicht behandelte Ester aus Ketoester I oder einem Gemisch von überwiegender Menge Ketoester I mit etwas Ketoester II. Er zeigt folgende Eigenschaften: Kp_{17}: 145—147° (C., *B.* **30**, 641); Kp_{24}: 160° bis 163° (korr.) (RABE, SP., *A.* **342**, 338); D^{17}: 1,0817 (C., *B.* **30**, 641); D_4^{20}: 1,0701 (RABE, SP., *A.* **342**, 338); n_D: 1,4823 (C., *B.* **30**, 643); n_D^{20}: 1,4917 (RABE, SP., *A.* **342**, 338). Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311; *B.* **30**, 956. Löslichkeit in Natronlauge: RABE, SP., *A.* **342**, 342. Geschwindigkeit der Verseifung mit Kalilauge: C., *B.* **30**, 642; vgl. H., *B.* **26**, 882. Einw. von Natriumäthylatlösung: C., *B.* **30**, 642. Färbung mit $FeCl_3$: RABE, SP., *A.* **342**, 339. Bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol entsteht das Semicarbazon vom Schmelzpunkt 169° (s. u.) (RABE, RAHM, *B.* **38**, 971).

Semicarbazon des 2-Methyl-cyclohexen-(2?)-on-(4)-carbonsäure-1-äthylesters $C_{11}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem HAGEMANNschen „Estergemisch" (S. 631) oder dem „aciden" oder „neutralen" Ester (s. o.) in alkoholischer Lösung mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (RABE, RAHM, *B.* **38**, 971). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

2. ***4-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1), 6-Keto-Δ^1-tetrahydro-p-toluylsäure***[1] bezw. ***4-Methyl-cyclohexadien-(1.5)-ol-(6)-carbonsäure-(1), 6-Oxy-$\Delta^{1.5}$-dihydro-p-toluylsäure***[1] $C_8H_{10}O_3 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH \\ CH_2\cdot CO}>C\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot HC<\substack{CH_2—CH \\ CH:C(OH)}>C\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) mit KOH in Alkohol und Wasser im Wasserbade (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 497). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 153°. Sublimiert beim Erhitzen. Gibt beim vorsichtigen Erhitzen mit Natronkalk 1-Methyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 56).

Äthylester $C_{10}H_{14}O_3 = C_6H_6O(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Brom-4-methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 609) mit Anilin in Äther bei Siedetemperatur (KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 496; KÖTZ, D. R. P. 215424; *C.* **1909** II, 2102). — Blaßgelbes Öl. Kp_{12}: 113°. — Gibt kein Semicarbazon.

3. ***4-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(6)-carbonsäure-(1), 6-Keto-Δ^2-tetrahydro-p-toluylsäure***[1] bezw. ***4-Methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(2)-carbonsäure-(1), 2-Oxy-$\Delta^{2.5}$-dihydro-p-toluylsäure***[1] $C_8H_{10}O_3 = CH_3\cdot HC<\substack{CH:CH \\ CH_2\cdot CO}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot HC<\substack{CH:CH \\ CH:C(OH)}>CH\cdot CO_2H$.

1-Brom-4-methyl-cyclohexen-(2)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, 1-Brom-6-keto-Δ^2-tetrahydro-p-toluylsäure-äthylester bezw. 1-Brom-4-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester, 1-Brom-2-oxy-$\Delta^{2.5}$-dihydro-p-toluylsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot HC<\substack{CH:CH \\ CH_2\cdot CO}>CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot HC<\substack{CH:CH \\ CH:C(OH)}>CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt 4-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (s. o.) in CS_2 mit Brom unter Eiskühlung und spaltet HBr aus der entstandenen Dibromverbindung durch Destillation im Vakuum ab (KÖTZ, D. R. P. 215424; *C.* **1909** II, 2102). — Hellgelbes Öl. Kp_{13}: 161°. Entfärbt Kaliumpermanganat.

4. ***5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{10}O_3 = (CH_3)_2C<\substack{C(CO_2H)\cdot CH_2 \\ CH — CO}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters durch Kochen mit 25%iger Schwefelsäure (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 780). Aus 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (F: 180°) (Syst. No. 1332) durch Erhitzen mit Wasser auf 180° (P., TH., *Soc.* **79**, 778). — Nadeln (aus Wasser). F: 180°. Sublimiert, vorsichtig erhitzt, in langen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, ziemlich in heißem Benzol. Die Krystalle färben sich beim

[1]) Bezifferung der p-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

Befeuchten mit rauchender Salpetersäure dunkelrot. — Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung bei 80—90° liefert ein Gemisch von α.α-Dioxy-β.β-dimethyl-glutarsäure $HO_2C\cdot C(OH)_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Bd. III, S. 811) und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure. Die Reduktion von 7 g der Ketosäure mit 300 g 3%igem Natriumamalgam in Sodalösung im CO_2-Strom führt zu 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2). Ein großer Überschuß an Natriumamalgam dagegen reduziert zu 1.1-Dimethyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(2); neben letzterer entsteht, wenn bei der Reduktion das Alkali nicht durch CO_2 neutralisiert wird, 5-Oxo-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclopentyliden-dicarbonsäure-(2.4') $C_{16}H_{22}O_5$ (Syst. No. 1333). Bildet ein Semicarbazon (s. u.) und ein Phenylhydrazon (Syst. No. 2048). — $AgC_8H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser).

Semicarbazon $C_9H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_5(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der wäßr. Lösung der 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (P., TH., *Soc.* **79**, 780). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich bei 255°.

3. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_3$.

1. ***4-Äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{12}O_3$ = $C_2H_5\cdot C{<}{\substack{CH\!=\!CO \\ CH_2\cdot CH_2}}{>}CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_3 = O:C_6H_6(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen der Benzollösung des α-Acetyl-γ-propionyl-buttersäure-äthylesters (Bd. III, S. 758) mit Chlorwasserstoff und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Diäthylanilin auf 140° (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **144**, 572; *Bl.* [4] **3**, 418). — Minzenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{14}: 150°. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. — Liefert beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure 1-Äthyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 57).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{12}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_6(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (B., M., *Bl.* [4] **3**, 419). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207°.

2. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(4), Isolauronsäure*** $C_9H_{12}O_3 = (CH_3)_2C{<}{\substack{CH_2\cdot CH_2 \\ CO\!-\!CH}}{>}C\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BLANC, *Bl.* [3] **21**, 852; *C. r.* **130**, 841. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt, wenn man Isolauronolsäure (Bd. IX, S. 56) in verd. Sodalösung unter Eiskühlung mit Permanganatlösung versetzt (KOENIGS, MEYER, *B.* **27**, 3467; vgl. PERKIN, *Soc.* **73**, 839). — *Darst.* Man löst 50 g Isolauronolsäure in 1 Mol.-Gew. Kalilauge, versetzt mit 2 kg Eis und 1 l kaltem Wasser, dann tropfenweise mit 1900 ccm 4%iger $KMnO_4$-Lösung, wobei man die Reaktion durch allmählichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure neutral hält (BLANC, *Bl.* [3] **19**, 281). — Schwach gelbe (vgl. P., *Soc.* **73**, 844 Anm.) Nadeln (aus Wasser). F: 132° (K., M.; B., *Bl.* [3] **19**, 282), 133° (P.). Kp_{17}: 170° (B., *Bl.* [3] **19**, 282; **21**, 841, Anm. 1). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (K., M.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther (P.), leicht in Alkohol, Äther, Benzol (K., M.) und in heißem Wasser (P.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (K., M.). Die Lösung in Sodalösung entfärbt $KMnO_4$ unter 0° nicht, wohl aber bei gewöhnlicher Temp. (P.). Durch Oxydation des Kaliumsalzes mit Permanganat bei 15—20° entstehen α.α-Dimethylbernsteinsäure (Bd. II, S. 661) und Oxalsäure (B., *Bl.* [3] **21**, 843). Erwärmen mit Dichromat und H_2SO_4 auf dem Wasserbad führt zu γ.γ-Dimethyl-γ-acetyl-buttersäure (Bd. III, S. 708) und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure (P.; B., *Bl.* [3] **21**, 844). Reduktion mit Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung unter Einleiten von CO_2 führt zu Dihydroisolauronsäure (S. 613) (P., B., *Bl.* [3] **21**, 846), während mit Natrium und siedendem Alkohol Tetrahydroisolauronsäure (S. 14) erhalten wird (B., *Bl.* [3] **21**, 850). Reagiert mit Brom unter Bildung einer krystallisierenden zerfließlichen Verbindung (P.). Bei 1-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (K., M.) oder bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. wäßr. Salzsäure auf 170° (P.) entsteht 3.4-Dimethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 535). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure (S. 237) gebildet (P.; vgl. B., *Bl.* [3] **21**, 854). — $AgC_9H_{11}O_3$. Kryställchen (aus Wasser) (K., M.). Mäßig löslich in heißem Wasser (P.).

Oxim $C_9H_{13}O_3N = HO\cdot N:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure mit salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **73**, 841). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 230° (BLANC, *Bl.* [3] **21**, 845).

Semicarbazon $C_{10}H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **73**, 841). — Krystalle (aus Alkohol). F: 247—248° (Zers.).

3. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2), 4-Keto-Δ²-tetrahydro-vic.-m-xylylsäure***[1]) $C_9H_{12}O_3 = OC<\frac{CH:C(CH_3)}{CH_2\cdot CH(CH_3)}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_3 = O:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester („Äthyliden-bis-acetessigsäureäthylester", Syst. No. 1452) beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° (KNOEVENAGEL, *A.* **281**, 110; vgl. NOYES, *Am.* **20**, 795; MERLING, *B.* **38**, 981) oder beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (RABE, SPENCE, *A.* **342**, 344). Zur Konstitution bezw. Einheitlichkeit des so erhaltenen Esters und der daraus von KNOEVENAGEL (*A.* **281**, 110) und RABE, SPENCE (*A.* **342**, 345, 346) durch Behandlung mit Natronlauge dargestellten Ester vgl. die Angaben beim HAGEMANNschen Ester, S. 631. Für den nach dem KNOEVENAGELschen Verfahren dargestellten Ester wurde gefunden: Kp_{13}: 153—154° (korr.); D_4^{20}: 1,0493; n_D^{20}: 1,4773; das nach dem Verfahren von RABE, SPENCE erhaltene Produkt zeigte: Kp_{18}: 157—158° (korr.); D_4^{20}: 1,0510; n_D^{20}: 1,4783 (R., SP.). Zur Reaktion mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung vgl. R., SP.

Bei der Reduktion mit Wasserstoff (bei einer Atmosphäre Überdruck) und kolloidalem Palladium als Katalysator in alkoholischer schwach salzsaurer Lösung entsteht 1.3-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 615) (SKITA, *B.* **42**, 1632). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht ein Gemisch von diastereoisomeren 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäuren-(2) (S. 15) und ein Gemisch von diastereoisomeren 1.3-Dimethyl-2-methylol-cyclohexanolen-(5) (Bd. VI, S. 743) (Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486; MERLING, *B.* **38**, 981). Gibt mit Brom in Chloroform bei 0° ein Anlagerungsprodukt, das beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Abspaltung von HBr 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzoesäure-äthylester (S. 263) und eine Verbindung $(C_9H_8O_3)_x$ (amorph; F: 253—254°; schwer löslich in Äther, Chloroform, leichter in Alkohol) gibt (N.; R., SP.).

$NaC_{11}H_{15}O_3$. Gelbe hygroskopische Masse (R., SP.).

Oxim des Äthylesters $C_{11}H_{17}O_3N = HO\cdot N:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester in Methylalkohol (SKITA, *B.* **40**, 4181). — Wird in alkoh. Lösung durch Eisessig und Natriumamalgam zu 5-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1884) reduziert. — $C_{11}H_{17}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 115°.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{12}H_{19}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (RABE, SPENCE, *A.* **342**, 349). — Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 145—149°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

4. ***2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{12}O_3 = (CH_3)_2C<\frac{CH\text{———}CO}{C(CO_2H)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 1332) durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 787). — Platten (aus Wasser). F: 134°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Semicarbazon $C_{10}H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_2(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Wasser (P., TH.). — F: ca. 230° (Zers.).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_3$.

1. ***2-Methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_3 = OC<\frac{CH_2\text{——}CH_2}{CH:C(CO_2H)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Buccocampher (Bd. VII, S. 566) mit Kaliumpermanganat in Aceton (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1165). — Tafeln (aus Wasser). F: 104—105°. Kp_{14}: 187—193°. D^{20}: 1,0767. n_D: 1,47936. — Silbersalz. In Wasser löslich.

Oxim $C_{10}H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_6(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. F: 182° (S., MC K., *B.* **39**, 1166).

2. ***3-Isopropyliden-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_3 = OC<\frac{CH_2\text{———}CH_2}{CH(CO_2H)\cdot CH_2}>C:C(CH_3)_2$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C:C_6H_7(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Isopropyliden-pimelinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 799) beim Erhitzen mit Natrium in Toluol auf 110—120° (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **91**, 1744). — Öl. Wird selbst bei der Destillation unter 15 mm Druck

[1]) Bezifferung der vic.-m-Xylylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

zersetzt. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung tiefviolett. — Addiert HBr unter Bildung von 3^1-Brom-3-methoäthyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 618). Gibt bei der Hydrolyse mit methylalkoh. Kali 1-Isopropyliden-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 64).

3. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-essigsäure-(3), [5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-essigsäure*** $C_{10}H_{14}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CO\text{———}CH\\C(CH_3)_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_3 = O:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 24 g 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 58) mit 48 g Malonester und einer Lösung von 6,9 g Natrium in 85 ccm Alkohol (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 23). — Gelbliches Öl. Kp_{22}: 171°. — Gibt beim Erwärmen mit alkob. Kali 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Isophoron, Bd. VII, S. 65).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{13}H_{21}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln + $^1/_2$ C_2H_6O (aus verd. Alkohol); F: 156—157° (C., G., *Soc.* **95**, 24).

4. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)*** bezw. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-ol-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{14}O_3 = OC<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot C<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\CH\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$, ***Isophoroncarbonsäure.*** *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit alkoh. Kali oder Natron in der Kälte (Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486; MERLING, WELDE, *A.* **366**, 146). — Gelber Sirup. — Spaltet sehr langsam schon bei Zimmertemperatur, lebhaft beim Erhitzen auf 110° CO_2 ab und geht dabei in Isophoron (Bd. VII, S. 65) über (M., W.).

Äthylester $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_4O(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Isopropyliden-acetessigester (Bd. III, S. 738) und Natriumacetessigester in alkob. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 148080; *C.* **1904** I, 328; MERLING, *B.* **38**, 979; M., WELDE, *A.* **366**, 141). Zur Konstitution bezw. Einheitlichkeit des so erhaltenen Esters und der daraus von MERLING, WELDE (*A.* **366**, 144) durch Behandlung mit Natronlauge oder Natriummethylat erhaltenen Ester vgl. die Angaben beim HAGEMANNschen Ester. S. 631. — *Darst.* Man gibt zu der erkalteten Lösung von 230 g Natrium in 3000 ccm absol. Alkohol unter Eiskühlung 1300 g Acetessigester und 1700 g α-Isopropyliden-acetessigester und läßt die Lösung im geschlossenen Gefäß 3—4 Wochen stehen, wobei sich große Mengen äthylkohlensaures Natrium ausscheiden; man säuert dann die alkoh. Lösung vorsichtig mit 1,7 kg 30%iger Schwefelsäure an, destilliert den Alkohol ab und reinigt den zurückbleibenden Ester nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat durch Destillation im luftverdünnten Raume (M., W.). — Der so erhaltene Ester ist ein gelbliches Öl, das unter 3,5 mm Druck bei 111—113°, unter 4 mm Druck bei 115—120°, unter 10 mm bei 136—140° unzersetzt siedet und sich mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung lichtrot färbt (M., W.). Das durch wiederholtes Ausschütteln dieses Esters mit kleinen Mengen 10%iger Natronlauge erhaltene Produkt bildet ein farbloses Öl, das unter 10,5 bis 12 mm Druck bei 135—142° siedet; es gibt mit $FeCl_3$ in alkob. Lösung zunächst keine Färbung und wird durch Natriumalkoholat enolisiert (M., W.). — Isophoroncarbonsäureester läßt sich durch überschüssiges Natriumamalgam und Eisessig (SKITA, *B.* **40**, 4176) oder durch Wasserstoff bei einer Atmosphäre Überdruck in Gegenwart von kolloidalem Palladium in alkoholischer schwach salzsaurer Lösung (SK., *B.* **42**, 1633) zu einem Gemisch der beiden diastereoisomeren 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 619, 620) reduzieren. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol neben anderen Produkten vorwiegend ein Gemisch von vier diastereoisomeren 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)-äthylestern (S. 19, 20, 21), die zum Teil zu 1.1.3-Trimethyl-2-methylol-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 749) weiterreduziert werden (M., W.; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 148207; *C.* **1904** I, 486; M., *B.* **38**, 980). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid entsteht 5-Chlor-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Bd. IX, S. 86) (M., D. R. P. 175587; *C.* **1906** II, 1694). Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in absol. Methylalkohol wird ein bei 78° schmelzendes Oxim (s. u.) erhalten (SK., *B.* **40**, 4174). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Isophoron (Bd. VII, S. 65), Alkohol und CO_2 (M., W.). Ist gegen verd. siedende Schwefelsäure sehr beständig (M., W.). Die Natriumverbindung liefert mit Äthyljodid 5-Äthoxy-1.1.3-trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 37) (M.; M., W.). Erhitzt man Isophoroncarbonsäureäthylester mit Ammoniumformiat im geschlossenen Rohr auf 200° und kocht das Reaktionsprodukt mit 30%iger Schwefelsäure, so erhält man cis-5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1884) (SK., *B.* **40**, 4176).

Oxim des Äthylesters $C_{12}H_{19}O_3N = HO\cdot N:C_6H_4(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Isophoroncarbonsäureester in absol. Methylalkohol (SKITA, *B.* **40**, 4174). — Nadeln + $^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol). F: 78°. Löslich in Äther. Löst sich in 15%iger Natronlauge klar auf, in konzentrierterer Lauge entsteht ein Nieder-

schlag des Natriumsalzes des Oxims, in verdünnterer tritt Dissoziation des Salzes unter Ausscheidung des freien Oxims ein. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht trans-5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1884), ferner die Verbindung $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\langle^{C(CH_3)_2\cdot CH_2}_{CH_3\cdot HC\text{—}CH_2\text{—}}C(NH_2)\text{—}(H_2N)C\langle^{CH_2\text{—}C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{CH_2\text{—}CH\cdot CH_3}$ (Syst. No. 1908) und das Oxim des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylesters; bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig entsteht cis-5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1884). Bei der Einw. von Natrium auf die siedende methylalkoholische Lösung des salzsauren Salzes entsteht die Verbindung $H_2C\langle^{C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CH_3}_{CO\text{——}NH\text{——}CH_2}$ bezw. $H_2C\langle^{C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CH_3}_{NH\text{——}CO\text{——}CH_2}$ (Syst. No. 3366). — Salzsaures Salz. (Nadeln aus Aceton.). F: 125°.

5. ***3-Methyl-1-[propen-(1²)-yl]-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot CH_2\\ H_2C\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)(CH_2{:}CH\cdot CH_2)C_5H_5({:}O)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Allyljodid auf rechtsdrehenden 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-methylester in Gegenwart von Natriumdraht und Äther (DESFONTAINES, *C. r.* **136**, 210). — Kp_{15}: 114—115° (D.); Kp_{13}: 126—128° (HALLER, D., *C. r.* **140**, 1207); D^{15}: 1,029; $[\alpha]_D$: + 58° 18′ (1/50 Gramm-Mol in 1 l Alkohol) (H., D.). — Beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (D.) oder zuerst mit Natriumäthylat bei 170°, dann mit Kalilauge (H., D.) entsteht β′-Methyl-α-allyl-adipinsäure (Bd. II, S. 799).

Äthylester $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)(CH_2{:}CH\cdot CH_2)C_5H_5({:}O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.). — Flüssig. Kp_{18}: 139—141° (HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* **136**, 1614). D^{15}: 1,01; $[\alpha]_D$: + 62° 16′ (1/50 Gramm-Mol in 1 l Alkohol) (H., D., *C. r.* **140**, 1207). Wird in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ schwach violett gefärbt (H., D., *C. r.* **136**, 1614). — Beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (D., *C. r.* **136**, 210) oder zuerst mit Natriumäthylat bei 170°, dann mit Kalilauge (H., D., *C. r.* **140**, 1206) entsteht β′-Methyl-α-allyl-adipinsäure.

6. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-oxalylsäure-(3), [2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl]-glyoxylsäure, Isolauronoloylameisensäure*** $C_{10}H_{14}O_3 = \begin{matrix}H_2C\text{——}CH_2\\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO\cdot CO_2H$.

Nitril, Isolauronoloylcyanid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus Isolauronolsäurechlorid (Bd. IX, S. 59) und AgCN (BLANC, *C. r.* **124**, 1363; *A. ch.* [7] **18**, 236). — Bewegliche, durchdringend campherartig riechende Flüssigkeit. Kp_{23}: 120°. D^{15}: 1,0007. Unlöslich in Wasser. — Gibt beim Verseifen mit Kalilauge Kaliumisolauronolat. Mit alkoh. Salzsäure entstehen NH_4Cl, Ameisensäure und Isolauronolsäureäthylester.

7. ***Ketopinsäure*** $C_{10}H_{14}O_3$ [1]. *B.* Man trägt, die Temperatur des Reaktionsgemisches möglichst bei 20° haltend, 1 Tl. Bornylchlorid (Bd. V, S. 94) in 5 Tle. rauchende Salpetersäure ein, gießt nach 48-stdg. Stehen in Wasser, neutralisiert mit Kalkmilch, dampft ab, wäscht das ausgeschiedene Calciumsalz mit absol. Alkohol und zerlegt es mit der berechneten Menge Oxalsäure (ARMSTRONG, GILLES, RENWICK, *Soc.* **69**, 1401). — Tafeln (aus Wasser). F: 234°; schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Essigester; optisch inaktiv, auch wenn aus aktivem Bornylchlorid dargestellt (A., G., R.). Läßt sich mittels Strychnins in die aktiven Komponenten spalten (G., R., *P. Ch. S.* No. 182; *C.* **1897** II, 550). — Durch längeres Digerieren mit Kaliumpermanganatlösung oder durch Kochen mit 50%iger Salpetersäure unter allmählichem Zusatz von konz. Salpetersäure entsteht Carboxyapocamphersäure (Bd. IX, S. 973) (G., R., *P. Ch. S.* No. 182; *C.* **1897** II, 550). Gibt mit Brom in Gegenwart von etwas Phosphor Bromketopinsäure (S. 637) (G., R.,

[1] Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat KOMPPA (*B.* **44**, 1537) für Ketopinsäure die Struktur einer 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(1) (s. nebenstehende Formel) nachgewiesen; vgl. auch WEDEKIND, SCHENK, STÜSSER, *B.* **56**, 636; W., *B.* **57**, 664.

$$\begin{matrix}H_2C\text{—}C(CO_2H)\text{—}CO\\ |\quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C\text{—}CH\text{———}CH_2\end{matrix}$$

P. Ch. S. No. 176; *C.* **1897** I, 816). Bei vorsichtigem Schmelzen mit Natriumhydroxyd oder beim Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat entsteht Pinophansäure (Bd. IX, S. 765) (G., R., *P. Ch. S.* No. 176). — $Ca(C_{10}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (A., G., R.). — $Ba(C_{10}H_{13}O_3)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (A., G., R.).

Oxim $C_{10}H_{15}O_3N = HO\cdot N:C_9H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (Armstrong, Gilles, Renwick, *Soc.* **69**, 1402). — F: 216°. Fast unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Essigester.

Methylester $C_{11}H_{16}O_3 = O:C_9H_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 28°; leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, außer Wasser (Armstrong, Gilles, Renwick, *Soc.* **69**, 1401).

Bromketopinsäure $C_{10}H_{13}O_3Br = O:C_9H_{12}Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus Ketopinsäure und Brom in Gegenwart von Phosphor (Gilles, Renwick, *P. Ch. S.* No. 176; *C.* **1897** I, 816). — F: 181°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig, Essigester, schwer in Benzol, Chloroform und heißem Wasser. — Beim Erhitzen mit Anilin oder Chinolin wird Ketopinsäure regeneriert.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_3$.

1. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-[α-propionsäure]-(3), α-[5-Oxo-3.3-dimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-propionsäure*** $C_{11}H_{16}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CO\text{———}CH\\C(CH_3)_2\text{—}CH_2\end{matrix}>C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{20}O_3 = O:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt 52 g Methylmalonsäure-diäthylester und 24 g 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 58) zu einer Lösung von 6,9 g Natrium in 85 ccm Alkohol und erhitzt das Gemisch 2 Stdn. lang (Crossley, Gilling, *Soc.* **95**, 27). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{33}: 180°. — Mit alkoh. Kalilauge entsteht 1.1-Dimethyl-3-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 86).

2. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1), p-Menthen-(8(9))-on-(2)-carbonsäure-(1), Dihydrocarvon-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{16}O_3 = (HO_2C)(CH_3)C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CO-CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Infolge der Anwesenheit der zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen von Dihydrocarvoncarbonsäuren-(1) (bezw. ihrer Derivate) möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend. Die beiden Reihen werden als α-Reihe und als β-Reihe unterschieden. Nach Leach, *Soc.* **87**. 415, dürften die Verbindungen der α-Reihe die Gruppen $\cdot CH_3$ und $\cdot C(CH_3):CH_2$ in cis-Stellung, die Verbindungen der β-Reihe sie in trans-Stellung enthalten.

a) ***Derivate der α-Dihydrocarvon-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{16}O_3 = \begin{matrix}HO_2C\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\C\quad OCH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\C(CH_3):CH_2\end{matrix}$.

α) ***Genetisch mit d-Limonen verknüpfte α-Derivate.***

Rechtsdrehende α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen von 20 g d-Limonen-α-nitrosocyanid (S. 638) mit 150 ccm 25%iger wäßr. Kalilauge (Leach, *Soc.* **87**, 422). — Blättchen (aus Alkohol mit Wasser). F: 97° (Zers.). Zersetzt sich beim Stehen in Lösungen oder an der Luft. $[\alpha]_D^{20}$: +102,9° (in Chloroform; 0,5636 g in 25 ccm Lösung). — Beim Erhitzen auf 130° entsteht rechtsdrehendes Dihydrocarvoxim (Bd. VII, S. 85). — $AgC_{11}H_{16}O_3N$.

α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-methylester $C_{12}H_{19}O_3N = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der rechtsdrehenden α-Dihydrocarvoximcarbonsäure-(1) mit CH_3I (Leach, *Soc.* **87**, 423). — Sintert bei 62°. F: 65°.

Rechtsdrehendes α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-amid $C_{11}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 8-tägiges Erwärmen von 20 g des entsprechenden Nitrils (d-Limonen-α-nitrosocyanid) (S. 638) mit 25 g Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (Leach, *Soc.* **87**, 421). — Nadeln (aus Äther mit Petroläther). F: 138° (geringe Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{19}$: +174,9° (in Chloroform; 0,5650 g in 25 ccm Lösung). — Hydrochlorid. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 100—101°.

O-Benzoylderivat $C_{18}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus rechtsdrehendem α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-amid und Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Methode (Leach, *Soc.* **87**, 422). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152°. $[\alpha]_D^{19}$: +241,7° (in Chloroform; 0,4180 g in 25 ccm Lösung).

Rechtsdrehendes α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril, d-Limonen-α-nitrosocyanid $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt (neben geringen Mengen des β-Nitrosocyanids, S. 639) bei mehrtägigem Stehen von 20 g d-Limonen-α- oder -β-nitrosochlorid (Bd. V, S. 135, 136) mit 12 g KCN in ca. 120 ccm Alkohol bei 25—30° (LEACH, *Soc.* **87**, 417; vgl. TILDEN, LEACH, *Soc.* **85**, 931). — Prismen (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 90—91° (T., L.; L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und heißem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther (T., L.), unlöslich in Wasser (L.). $[\alpha]_D^{19,5}$: +152,7° (in Chloroform; 0,5692 g in 25 ccm Lösung) (L.). — **Hydrochlorid.** Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 56° (L.).

O-Benzoylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]\cdot C_6H_7(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus rechtsdrehendem α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (LEACH, *Soc.* **87**, 419; vgl. TILDEN, LEACH, *Soc.* **85**, 932). — Blättchen oder Platten (aus verd. Alkohol). F: 108° (L.). Leicht löslich in Chloroform und Äther, löslich in Petroläther (L.). $[\alpha]_D^{19}$: +126,3° (in Chloroform; 0,5478 g in 25 ccm Lösung) (L.).

β) *Genetisch mit l-Limonen verknüpfte α-Derivate.*

Linksdrehende α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Kochen von 20 g l-Limonen-α-nitrosocyanid (s. u.) mit 150 ccm 25%iger wäßr. Kalilauge (LEACH, *Soc.* **87**, 422). — Blättchen (aus Alkohol mit Wasser). F: 97° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —103,9° (in Chloroform; 0,5732 g in 25 ccm Lösung). — Zersetzt sich beim Stehen in Lösungen oder an der Luft. Beim Erhitzen auf 130° entsteht linksdrehendes Dihydrocarvoxim (Bd. VII, S. 84). — $AgC_{11}H_{16}O_3N$.

Linksdrehendes α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-amid $C_{11}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch 8-tägiges Erwärmen von 20 g des entsprechenden Nitrils (l-Limonen-α-nitrosocyanid, s. u.) mit 25 g Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (LEACH, *Soc.* **87**, 421). — Nadeln (aus Äther mit Petroläther). F: 138° (geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{19}$: —174,0° (in Chloroform; 0,5242 g in 25 ccm Lösung).

O-Benzoylderivat $C_{18}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus linksdrehendem α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-amid und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (LEACH, *Soc.* **87**, 422). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152°. $[\alpha]_D^{19}$: —242,0° (in Chloroform; 0,4176 g in 25 ccm Lösung).

Linksdrehendes α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril, l-Limonen-α-nitrosocyanid $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt (neben geringen Mengen des β-Nitrosocyanids, S. 639) durch mehrtägiges Stehen von 20 g l-Limonen-α- oder -β-nitrosochlorid (Bd. V, S. 137) mit 12 g KCN in ca. 120 ccm Alkohol bei 25—30° (LEACH, *Soc.* **87**, 417). — Prismen (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 90—91°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{19}$: —152,2° (in Chloroform; 0,5524 g in 25 ccm Lösung).

O-Benzoylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus linksdrehendem α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (LEACH, *Soc.* **87**, 419). — Blättchen oder Platten (aus verd. Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, löslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{15}$: —127,2° (in Chloroform; 0,5092 g in 25 ccm Lösung).

γ) *Inaktive α-Derivate.*

Inakt. α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Mischen der aktiven Formen in alkoh. Lösung (LEACH, *Soc.* **87**, 425). — Schmilzt bei 116° unter lebhafter CO_2-Entwicklung und Bildung von inakt. Dihydrocarvoxim (Bd. VII, S. 85). — $AgC_{11}H_{16}O_3N$. Amorph.

Inakt. α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-amid $C_{11}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Mischen der akt. Formen in Chloroform (LEACH, *Soc.* **87**, 425). — Prismen (aus Alkohol mit Wasser). F: 155° (geringe Zersetzung).

O-Benzoylderivat $C_{18}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 150° (LEACH, *Soc.* **87**, 425).

Inakt. α-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril, dl-Limonen-α-nitrosocyanid $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Durch Mischen der aktiven Formen in Alkohol (LEACH, *Soc.* **87**, 424). — Prismen (aus Petroläther). F: 81°. Leichter löslich als die aktiven Formen.

O-Benzoylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 96°; leichter löslich als die aktiven Formen (LEACH, *Soc.* **87**, 425).

b) ***Derivate der β-Dihydrocarvon-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{16}O_3$ = $\frac{HO_2C}{CH_3}>C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>C<\frac{C(CH_3):CH_2}{H}$.

α) ***Genetisch mit d-Limonen verknüpfte β-Derivate.***

Linksdrehendes β-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril, d-Limonen-β-nitrosocyanid $C_{11}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Neben dem α-Nitrosocyanid (S. 638) bei mehrtägigem Stehen von 20 g d-Limonen-α- oder -β-nitrosochlorid (Bd. V, S. 135, 136) mit 12 g KCN in 120 ccm Alkohol bei 25—30° (LEACH, *Soc.* **87**, 417, 420). — Nädelchen (aus Petroläther). Sintert bei 138°. F: 140—141°. Schwerer löslich als die entsprechende α-Verbindung. $[\alpha]_D^{18}$: —31,6° (in Chloroform; 0,4672 g in 25 ccm Lösung).

O-Benzoylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus linksdrehendem β-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (LEACH, *Soc.* **87**, 421). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. $[\alpha]_D^{18}$: —108,2° (in Chloroform; 0,5042 g in 25 ccm Lösung).

β) ***Genetisch mit l-Limonen verknüpfte β-Derivate.***

Rechtsdrehendes β-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril, l-Limonen-β-nitrosocyanid $C_{11}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Analog der des d-Limonen-β-nitrosocyanids (s. o.) (LEACH, *Soc.* **87**, 417, 420). — Nädelchen (aus Petroläther). Sintert bei 138°. F: 140—141°. Schwerer löslich als die entsprechende α-Verbindung. $[\alpha]_D^{18}$: +30,6° (in Chloroform; 0,4528 g in 25 ccm Lösung).

O-Benzoylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus rechtsdrehendem β-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (LEACH, *Soc.* **87**, 421). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. $[\alpha]_D^{18}$: +108,7° (in Chloroform; 0,5324 g in 25 ccm Lösung).

γ) ***Inaktive β-Derivate.***

Inakt. β-Dihydrocarvoxim-carbonsäure-(1)-nitril, dl-Limonen-β-nitrosocyanid $C_{11}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Durch Mischen der aktiven Formen in Alkohol (LEACH, *Soc.* **87**, 425). — Nadeln (aus Alkohol mit Wasser). F: 159—160°. Schwerer löslich als die aktiven Formen.

O-Benzoylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 96°; F: 98° (LEACH, *Soc.* **87**, 425).

3. ***2-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1), o-Menthen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_{16}O_3$ = $OC<\frac{C[CH(CH_3)_2]:C(CH_3)}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. DIECKMANN, *B.* **45** [1912] 2700. — *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen des HAGEMANNschen Esters (S. 631) mit Isopropyljodid und Natriumäthylatlösung und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit siedender alkoh. Kalilauge (CALLENBACH, *B.* **30**, 643, 644). — Wasserhelle Prismen (aus Äther und Petroläther). F: 119—120° (C.). Leicht löslich in Wasser (C.). — Gibt bei der Destillation 1-Methyl-2-methoäthyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 74) (C.; vgl. D.). — $AgC_{11}H_{15}O_3$. Farblose lichtbeständige Nadeln (C.).

Äthylester $C_{13}H_{20}O_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Öl. Kp_{18}: 157—158°; D^{17}: 1,0646; n_D: 1,48382 (CALLENBACH, *B.* **30**, 643).

4. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2), m-Menthen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{16}O_3$ = $OC<\frac{CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]}{CH \text{===} C(CH_3)}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{20}O_3$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei wiederholter Destillation des 1-Methyl-3-isopropyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters [hergestellt durch Einw. von Säuren oder Alkalien auf Isobutyliden-bis-acetessigsäurediäthylester (Bd. III, S. 847)] (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 325; vgl. MERLING, *B.* **38**, 982). Zur Konstitution bezw. Einheitlichkeit des so erhaltenen Esters und der daraus von KNOEVENAGEL durch Behandlung mit Natronlauge dargestellten Ester vgl. die Angaben beim HAGEMANNschen Ester, S. 631. — Öl. Kp_{17}: 170° (KN.). Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (KN.). — Bei der Verseifung mit Kalilauge entsteht 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 74) (KN.).

5. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(2), p-Menthen-(8(9))-on-(6)-carbonsäure-(2), Dihydrocarvon-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_{16}O_3$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CO \text{———} CH_2}{CH(CO_2H)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. Von Säuren dieser Konstitution

sind infolge der Gegenwart dreier asymm. Kohlenstoffatome theoretisch vier diastereoisomere Reihen möglich, jede eine rechtsdrehende, eine linksdrehende und eine inaktive Form umfassend; bekannt sind zwei optisch aktive, diastereoisomere Formen, die beide genetisch mit d-Carvon verknüpft sind.

a) ***Niedrigschmelzende Dihydrocarvon-carbonsäure-(6)*** (von LAPWORTH, *Soc.* **89**, 959, als α-Dihydrocarvoncarbonsäure bezeichnet) $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7({:}O)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der hochschmelzenden Form, wenn man ihr Nitril (6-Cyan-dihydrocarvon, s. u.) mit ca. 8 Tln. kaltgesättigter wäßr. Salzsäure erst mehrere Tage stehen läßt, dann 2—3 Tage auf dem Wasserbad erwärmt; man trennt die Stereoisomeren durch fraktionierte Krystallisation aus CCl_4, dann aus Essigester (L., *Soc.* **89**, 959). Entsteht aus der hochschmelzenden Form durch 12-stdg. Erwärmen mit 30%iger wäßr. Natronlauge auf dem Wasserbad (L.). — Nadeln (aus Essigester), Tafeln (aus CCl_4 + Petroläther). F: 97—98°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, warmem CS_2 und Petroläther, leicht in den meisten übrigen organischen Mitteln. $[\alpha]_D^{16,5}$: +49,9° (in Essigester; 0,2435 g in 14,95 ccm Lösung). — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° teilweise in die hochschmelzende Form über.

Oxim $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7({:}N\cdot OH)\cdot CO_2H$. Oktaedrische Krystalle (aus verd. Essigsäure), Nadeln (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 180° zu schmelzen, schmilzt vollständig bei 193—194° (Zers.); sehr schwer löslich in Wasser, Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester (L., *Soc.* **89**, 961).

Semicarbazon $C_{12}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei ca. 210°; F: 218—221° (Zers.); fast unlöslich in Petroläther, Benzol, Chloroform, sehr wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Aceton und Essigester, ziemlich leicht in heißem Alkohol (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 960).

Amid $C_{11}H_{17}O_2N = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7({:}O)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Cyan-dihydrocarvon (s. u.) beim Schütteln und Stehenlassen mit bei 0° gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure (L., *Soc.* **89**, 958). — Prismen (aus Essigester), Platten (aus Alkohol). F: 228—230° (Zers.). Sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Kalilauge niedrigschmelzende Dihydrocarvon-carbonsäure-(6)[1].

Nitril, 6-Cyan-dihydrocarvon $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7({:}O)\cdot CN$. *B.* 25 g d-Carvon in 80 ccm Alkohol werden mit 15 g KCN in 35 ccm Wasser und dann allmählich mit 10 g Eisessig versetzt und 12 Stdn. stehen gelassen (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 949). — Farblose Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 93,5—94,5° (L.). $[\alpha]_D^{19}$: +13,5° (in Alkohol; 0,4200 g in 25 ccm Lösung); das Drehungsvermögen wird durch eine Spur Natriumäthylat stark erhöht, wahrscheinlich infolge Bildung einer stereoisomeren Verbindung (L.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Oxalsäure und Tricarballylsäure (L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salzsäure und kann daraus durch baldigen Zusatz von Wasser unverändert gefällt werden; läßt man die Lösung in konz. Salzsäure zuerst längere Zeit stehen und erwärmt sie dann, so wird ein Gemisch der hochschmelzenden und der niedrigschmelzenden Dihydrocarvon-carbonsäure-(6) erhalten (L.). Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali und $Fe(OH)_2$ in KCN und Carvon (L.). Gibt mit Amylnitrit und Natriumäthylat in absol. Alkohol bei 0° die Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{———————}C\cdot C(CH_3) \\ CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C\text{———}O \end{matrix}\!\!>\!N$ (Syst. No. 4547) (LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **91**, 981, 1920).

6-Cyan-dihydrocarvoxim $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7({:}N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Cyan-dihydrocarvon in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumcarbonat in Wasser auf dem Wasserbad (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 953). — Flache Nadeln (aus CCl_4), rechteckige Platten (aus absol. Alkohol). F: 169—170°. $[\alpha]_D^{17}$: +14,2° (in absol. Alkohol; 0,3974 g in 25 ccm Lösung).

Benzoat des 6-Cyan-dihydrocarvoxims $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7({:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 6-Cyan-dihydrocarvoxim in kalter Natronlauge mit Benzoylchlorid (L., *Soc.* **89**, 954). — Platten (aus Eisessig) oder Nadeln (aus Benzol). F: 177—178° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

6-Cyan-dihydrocarvon-semicarbazon $C_{12}H_{18}ON_4 = (CH_3)[CH_2{:}C(CH_3)]C_6H_7({:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CN$. Nadeln (aus Methylalkohol). Beginnt bei 195° zu schmelzen, färbt sich bei 217° dunkel und schmilzt bei 224° völlig; schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig (L., *Soc.* **89**, 952).

---

[1]) Vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] LAPWORTH, STEELE, *Soc.* **99**, 1882.

1-Brom-p-menthen-(8(9))-on-(6)-carbonsäure-(2)-nitril, 1-Brom-6-cyan-dihydrocarvon $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3\cdot BrC<\begin{matrix}CO \text{———} CH_2\\CH(CN)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Man behandelt 6-Cyan-dihydrocarvon-hydrobromid (S. 627) in Eisessig-Bromwasserstoff mit Brom, gießt in Wasser und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig (L., *Soc.* **89**, 1828). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (Zers.); sehr wenig löslich in Petroläther, leicht in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln.

b) ***Hochschmelzende Dihydrocarvon-carbonsäure-(6)*** (von LAPWORTH, *Soc.* **89**, 961, als β-Dihydrocarvoncarbonsäure bezeichnet) $C_{11}H_{16}O_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:O)\cdot CO_2H$. *B.* aus 6-Cyan-dihydrocarvon s. S. 640 bei der niedrigschmelzenden Dihydrocarvon-carbonsäure-(6). Entsteht auch aus letzterer beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80° (LAPWORTH, *Soc.* **89**, 965). — Prismen oder Platten (aus Essigester). F: 142—143°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: +28,8° (in Essigester; 0,2421 g in 14,95 ccm Lösung). — Geht beim Erwärmen mit wäßr. Natronlauge in die niedrigschmelzende Dihydrocarvon-carbonsäure-(6) über.

Semicarbazon $C_{12}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. Nadeln (aus Alkohol). F: 235—236° (Zers.) (L., *Soc.* **89**, 962).

6. ***β-Oxo-β-[2.3.3-trimethyl-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-propionsäure, Isolauronoloylessigsäure*** $C_{11}H_{16}O_3 = \begin{matrix}H_2C \text{——} CH_2\\(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)\end{matrix}>C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{20}O_3 = (CH_3)_3C_5H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Isolauronolsäurechlorid (Bd. IX, S. 59) mit Natriummalonsäureester in Toluol (BLANC, *C. r.* **124**, 1362; *A. ch.* [7] **18**, 241). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 185—190°. D^{15}: 1,040. Unlöslich in Wasser, mischbar mit organischen Mitteln. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Isolauronolsäuremethylketon (Bd. VII, S. 89), beim Kochen mit absol. Alkohol Isolauronolsäureäthylester.

7. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(1)-on-(5)-carbonsäure-(4), Isothujoncarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3 = \begin{matrix}CH_3\cdot C \text{————} CO\\CH_3\cdot C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{20}O_3 = (CH_3)_2[(CH_3)_2CH]C_5H_2(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation des Isothujonoxalsäureäthylesters (Syst. No. 1310) in geringer Ausbeute (KÖTZ, *A.* **348**, 115). — Flüssig. Kp_{11}: 169°. $FeCl_3$ färbt blau.

8. ***2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(3)-carbonsäure-(2), Oxo-pinan-carbonsäure, Pinocamphoncarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix}OC\cdot C(CH_3)(CO_2H)\cdot CH\\ \quad H_2C \\ H_2C \text{————} CH \text{—} C(CH_3)_2\end{matrix}$$

Oximino-pinan-carbonsäure-amid $C_{11}H_{18}O_2N_2 = HO\cdot N:C_7H_8(CH_3)_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (Pinennitrosocyanid, s. u.) durch 2-stdg. Erwärmen der Lösung in 3—4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 80° (TILDEN, BURROWS, *Soc.* **87**, 346). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 220° (Zers.). Löslich in Alkali und konz. Salzsäure. — Bei mehrstündigem Erhitzen der Lösung in konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{18}O_2N_2$ (Syst. No. 3366).

Methyloximino-pinan-carbonsäure-amid $C_{12}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot N:C_7H_8(CH_3)_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man kocht Oximino-pinan-carbonsäure-amid mit $CH_3\cdot OH$, CH_3I und NaOH (T., B., *Soc.* **87**, 346). — Farblose Prismen (aus Methylalkohol). F: 145°.

Benzoyloximino-pinan-carbonsäure-amid $C_{18}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_7H_8(CH_3)_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oximino-pinan-carbonsäure-amid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (T., B., *Soc.* **87**, 346). — Farblose Krystalle. F: 197°.

Oximino-pinan-carbonsäure-nitril, Pinennitrosocyanid $C_{11}H_{16}ON_2 = HO\cdot N:C_7H_8(CH_3)_3\cdot CN$. *B.* Man läßt 20 g Pinennitrosochlorid (Bd. V, S. 153) mit 75 ccm 84%igem Alkohol und 20 g feingepulvertem Kaliumcyanid 24 Stdn. unter häufigem Schütteln stehen und erhitzt dann zum Sieden (T., B., *Soc.* **87**, 344). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Zeigt starke Triboluminescenz; F: 171° (T., B., *Soc.* **87**, 344). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Toluol, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser (T., B., *P. Ch. S.* No. 254). — Mit Salpetersäure oder NO_2 entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{15}O_4N_3$ (S. 642) (T., B., *Soc.* **87**, 345). Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol oder Amylalkohol erhält man neben anderen Produkten Pinylamin (Syst. No. 1596) (T., B., *P. Ch. S.* No. 254).

Verbindung $C_{11}H_{15}O_4N_3$. *B.* Aus Pinennitrosocyanid mit einem Gemisch von Salpetersäure (D: 1,42) und Essigsäureanhydrid unter Kühlung oder mit Stickstoffdioxyd in Chloroform (T., B., *Soc.* **87**, 345). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 105° (Zers.). Unlöslich in Alkali. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig oder mit H_2S das Pinennitrosocyanid zurück, mit Natrium und Alkohol Pinylamin.

Methyloximino-pinan-carbonsäure-nitril, Methyläther des Pinennitrosocyanids $C_{12}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot N : C_7H_8(CH_3)_3 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen des Pinennitrosocyanids mit CH_3I, $CH_3 \cdot OH$ und Natriumhydroxyd (T., B., *Soc.* **87**, 345). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 67°.

Benzoyloximino-pinan-carbonsäure-nitril, Benzoat des Pinennitrosocyanids $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C_7H_8(CH_3)_3 \cdot CN$. *B.* Aus Pinenisonitrosocyanid mit Benzoylchlorid und Natriumhydroxyd (T., B., *Soc.* **87**, 345). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°.

9. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), Camphanon-(2)-carbonsäure-(3), Campher-carbonsäure-(3), Camphocarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. Existiert in 2 enantiostereoisomeren Formeln.

$$\begin{array}{lcl} H_2C \cdot C(CH_3) & — & CO \\ | \quad C(CH_3)_2 & & | \\ H_2C \cdot CH & — & CH \cdot CO_2H \end{array}$$

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Camphocarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3 = C_8H_{14} \langle {CO \atop CH \cdot CO_2H}$.

B. d-Camphocarbonsäure wird erhalten, wenn man das durch Erhitzen von d-Campher in Toluol mit Natrium entstehende Gemisch mit CO_2 sättigt, dann mit Wasser behandelt, nach 4-stdg. Stehen filtriert und das Filtrat ansäuert (BAUBIGNY, *Z.* **1868**, 482, 647; *A. ch.* [4] **19**, 257; KACHLER, *A.* **197**, 99; vgl. BRÜHL, *B.* **24**, 3383). Durch Erhitzen von d-Campher mit dünnem Natriumdraht in Äther (BRÜHL, *B.* **24**, 3384) oder mit Natriumamid in Benzol (BRÜHL, *B.* **36**, 1306) unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2. Aus α-Brom-d-campher (Bd. VII, S. 120) durch Erhitzen mit Natrium in Toluol (ODDO, *G.* **23** I, 74) oder Natriumamid in Benzol (BRÜHL, *B.* **36**, 1307) unter Einleiten von CO_2, ferner durch folgeweise (ZELINSKY, *B.* **36**, 208; MALMGREN, *B.* **36**, 2622) oder gleichzeitige (BRÜHL, *B.* **36**, 668; MAL., *B.* **36**, 2622) Einw. von Magnesium und CO_2 in Äther. Aus α.α'-Dibrom-d-campher (Bd. VII, S. 125) mit Natrium und CO_2 in Toluol bei ca. 120° (KACHLER, SPITZER, *M.* **3**, 212). Durch Einw. von Magnesium und CO_2 auf eine äther. Lösung von α.α'-Dibrom- oder α.α'-Dijod-d-campher (BRÜHL, *B.* **36**, 4289). Aus den O-Acylverbindungen der enol-Camphocarbonsäureester (S. 38) durch Kochen mit Säuren oder Alkalien (BRÜHL, *B.* **35**, 4035). — *Darst.* Man gibt zu 46 g Natriumband in $1^1/_4$ l absol. Äther auf einmal eine Lösung von 228 g Campher in 200 g Äther und leitet sofort einen kräftigen Strom trocknen Kohlendioxyds durch; nach Beendigung der Reaktion destilliert man den Äther ab, zerstört die Natriumreste durch Zusatz von Methylalkohol, destilliert diesen schließlich mit Wasserdampf ab, gibt dann viel Wasser hinzu und filtriert; durch das Filtrat leitet man Wasserdampf, bis kein Borneol mehr übergeht und säuert schließlich mit Salzsäure an (BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 11; vgl. BRÜHL, *B.* **24**, 3384; Höchster Farbw., D. R. P. 63534; *Frdl.* **3**, 882). Man gibt zu einer Lösung von Campher in Benzol etwas mehr als 2 Mol.-Gewichte fein zerkleinerten Natriumamids, erhitzt unter Einleiten von CO_2 und Rühren zum Sieden, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, versetzt nach dem Erkalten mit Wasser, trennt vom Benzol und säuert die wäßr. Lösung mit HCl an (BRÜHL, *B.* **36**, 1306). — Man reinigt Camphocarbonsäure durch Umkrystallisieren aus heißem (nicht kochendem) Wasser (KACHLER, SPITZER, *M.* **2**, 237) oder durch fraktionierte Fällung mit HCl aus neutraler Lösung (BREDT, SAND., *A.* **366**, 13). Von beigemischtem Campher und am Licht sich bildendem gelbem Farbstoff läßt sich Camphocarbonsäure durch Extrahieren mit Ligroin befreien; beigemengtes Borneol bleibt beim Umkrystallisieren aus Benzol in Lösung (BRÜHL, *B.* **35**, 3510).

Nädelchen (aus Benzol), Prismen (aus Wasser, Äther oder 50%igem Alkohol). Monoklin prismatisch (v. ZEPHAROVICH, *Z. Kr.* **3**, 304; **6**, 89; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 702). Schmilzt bei 127—128° unter CO_2-Entwicklung (BRÜHL, *B.* **24**, 3390). Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Ligroin, schwer in kaltem, löslich in ca. 2 Tln. siedendem Benzol (BRÜHL, *B.* **35**, 3511); schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform (K., SP., *M.* **2**, 239). Kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten in verschiedenen Solvenzien: BRÜHL, SCHRÖDER, *B.* **37**, 2512. — Für Lösungen, die in 25 ccm des Lösungsmittels 0,38 g Camphocarbonsäure enthalten, ist $[\alpha]_D$: + 18° (in Benzol); + 60° (in Alkohol); + 62,5° (in Methylcyanid); + 73,3° (in Äthyljodid); + 73,3° (in Wasser); + 87,5° (in Natronlauge) (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **136**, 1527). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,74 \cdot 10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 404). Farbveränderung von Dimethylaminoazobenzol als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 107. Färbt sich in methylalkoholischer Lösung mit 1%iger wäßr. $FeCl_3$-Lösung blau, dann grün; mit wenig methylalkoholischem $FeCl_3$ entsteht eine beständigere saphirblaue, mit überschüssigem $FeCl_3$ eine grüne Färbung; auf

Wasserzusatz tritt Entfärbung ein; in äthylalkoholischen Lösungen sind die Färbungen weniger beständig (BRÜHL, *B.* **36**, 669; vgl. *B.* **35**, 3511; CLAISEN, *B.* **22**, 536). Camphocarbonsäure zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Gelbfärbung und Bildung von Campher (BRÜHL, *B.* **35**, 3510). Sie spaltet sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt allmählich in Campher und CO_2 (BAUBIGNY, *A. ch.* [4] **19**, 263) und zerfällt auch bei längerem Kochen mit Wasser vollständig in Campher und CO_2 (BREDT, BURKHEISER, *A.* **366**, 203); das Natriumsalz zersetzt sich beim Erhitzen der wäßr. Lösung sehr viel langsamer (BREDIG, BALCOM, *B.* **41**, 743). Kinetik der Kohlendioxydabspaltung beim Erhitzen in verschiedenen Lösungsmitteln und katalytische Wirkung des Lösungsmittels: BREDIG, BALCOM, *B.* **41**, 740. Die Konstante des Zerfalls in Campher und CO_2 in Nicotin bei 70° ist für die d-Camphocarbonsäure um 13% größer als für die l-Camphocarbonsäure (BREDIG, FAJANS, *B.* **41**, 755). Camphocarbonsäure reagiert mit rauchender Salpetersäure schon in der Kälte heftig unter Bildung von Camphersäure (Bd. IX, S. 745); beim Kochen mit konz. Salpetersäure erhält man neben Camphersäure geringe Mengen Camphoronsäure (Bd. II, S. 837) (K., SP., *M.* **2**, 239). Beim Erwärmen mit kaltgesättigter wäßr. Kaliumpermanganatlösung auf 60—70° entstehen Campherchinon (Bd. VII, S. 581) und Camphersäure (ASCHAN, *B.* **27**, 1447). Mit einer Lösung von $NaNO_2$ entstehen Isonitrosocampher (Bd. VII, S. 585) und etwas Campherchinon (ODDO, *G.* **23** I, 87). Liefert bei der Elektroreduktion in alkal. Lösung unter Anwendung von Kaliumamalgam als Kathode 2 diastereoisomere Borneolcarbonsäuren (S. 35) (BREDT, BURKHEISER, *A.* **348**, 200; BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 11). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Kaliumsalzes der Camphocarbonsäure entsteht 3-Chlor-campher-carbonsäure-(3) (SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 887); Brom reagiert mit der Säure unter Bildung von 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) (DE SANTOS E SILVA, *B.* **6**, 1092; ASCHAN, *B.* **27**, 1445). Camphocarbonsäure löst sich in konz. Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen und ist durch Wasser wieder unverändert fällbar (K., SP., *M.* **2**, 239). Die Einw. von PCl_5 in der Kälte führt zu einer Verbindung $C_{11}H_{14}Cl_4$ bezw. $C_{22}H_{28}Cl_8$ (S. 644) (K., SP., *M.* **2**, 246). Mit P_2O_5 entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{30}O_5$ (s. u.) (K., SP., *M.* **2**, 243), mit Acetylchlorid eine Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$ (s. u.) (K., SP., *M.* **2**, 241). — Camphocarbonsäure und ihr Natriumsalz sind physiologisch wirkungslos, die Säure verläßt den Tierkörper im Harn unverändert (KOBERT, LAPIN, *B.* **35**, 3518). Über das physiologische Verhalten vgl. auch ABDERHALDENS Biochem. Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 549.

$NaC_{11}H_{15}O_3 + C_{11}H_{16}O_3$. *B.* Entsteht aus der Säure mit Natrium (auch überschüssigem) in Äther (K., SP., *M.* **2**, 240) oder Benzol (BRÜHL, *B.* **35**, 3517). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (K., SP.), löslich in kaltem Benzol, scheidet sich beim Kochen gallertig ab (BRÜHL, *B.* **35**, 3517). Gibt in Benzol mit wasserfreiem $FeCl_3$ beim Erwärmen eine violette Färbung, die beim Abkühlen wieder verschwindet (BRÜHL, *B.* **36**, 1308). Wird durch Wasser in Säure und neutrales Salz zerlegt (BRÜHL, *B.* **35**, 3517). — $NaC_{11}H_{15}O_3$. *B.* Aus der Säure mit wäßr. Natronlauge (BRÜHL, *B.* **24**, 3390). Prismen (aus verdunstendem Wasser oder Alkohol). Unlöslich in Aceton, Äther, CS_2, sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Chloroform (BRÜHL, *B.* **24**, 3390), schwerer in Alkohol (BRÜHL, *B.* **36**, 1308). Gibt in methylalkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine violette Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (BRÜHL, *B.* **36**, 1308). — $Ca(C_{11}H_{15}O_3)_2$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (BRÜHL, *B.* **24**, 3391). — $Ba(C_{11}H_{15}O_3)_2$ (bei 100°). Flache Nadeln (aus Wasser über H_2SO_4) (K., SP., *M.* **2**, 240). — $Pb(C_{11}H_{15}O_3)_2$. Unlöslich in Wasser und Alkohol (BAUBIGNY, *A. ch.* [4] **19**, 261). — Diäthylaminsalz. Krystalle. F: 124° (MINGUIN, *C. r.* **146**, 288). — Propylaminsalz. Krystalle. F: 110° (Zers.) (M.). — Butylaminsalz. Krystalle. F: 155° (M.).

Verbindung $C_{22}H_{30}O_5$ [1]). *B.* Bei mehrwöchigem Stehen von Camphocarbonsäure mit P_2O_5 in Chloroform (KACHLER, SPITZER, *M.* **2**, 243). — Nädelchen (aus Alkohol-Äther). Schmilzt unter geringer Bräunung bei 265°, entwickelt bei höherem Erhitzen CO_2. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in warmer verd. Kalilauge, durch Säuren wieder fällbar. — Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht die Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$ (s. u.). — $Ba(C_{22}H_{29}O_5)_2$. Krystallkrusten. Schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$ [2]). *B.* Beim Kochen von Camphocarbonsäure oder der Verbindung $C_{22}H_{30}O_5$ (s. o.) mit Acetylchlorid (KACHLER, SPITZER, *M.* **2**, 241, 245). Drusenförmig vereinigte, feine Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 195—196° (K., SP.). Unlöslich in kaltem und heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 392). Unlöslich in verd. Alkalien (B., C., SI.). Mit konz. Salpetersäure entsteht Camphersäure; PCl_5 wirkt nicht ein (K., SP.).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] STAUDINGER, SCHOTZ, *B.* **53**, 1109.

[2]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] STAUDINGER, SCHOTZ, *B* **53**, 1107.

Verbindung $C_{11}H_{14}Cl_4$ oder $C_{22}H_{28}Cl_8$. *B.* Bei längerem Behandeln von Camphocarbonsäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in der Kälte (KACHLER, SPITZER, *M.* **2**, 246). — Prismen (aus absol. Alkohol). Triklin (asymmetrisch?) (v. ZEPHAROVICH, *M.* **2**, 250; *Z. Kr.* **6**, 89; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 702). F: 45—45,5°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, CS_2, schwerer in CCl_4, unlöslich in Wasser. — Bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, aber nicht destillierbar; verliert schon unterhalb 100° HCl. Wird von Natrium angegriffen, aber nicht von Natriumamalgam. Rauchende Salzsäure ist bei 110° ohne Wirkung. Wasser spaltet bei 100—110° Salzsäure ab und liefert ein Öl, das sich aber wieder mit HCl zu dem Chlorid $C_{11}H_{14}Cl_4$ vereinigen läßt.

Derivate der enol-Camphocarbonsäure $C_8H_{14}\langle{}^{C\cdot O\cdot R}_{\overset{\|}{C}\cdot CO_2H}$ s. S. 37ff.

Camphocarbonsäure-methylester $C_{12}H_{18}O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* Man leitet trocknen Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der Säure und läßt 48 Stdn. stehen (MINGUIN, *C. r.* **112**, 1370; *A. ch.* [7] **2**, 279). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 142,5—143° (BRÜHL, *B.* **35**, 3515); Kp_{18}: 146,5—147° (BR., SCHRÖDER, *Ph. Ch.* **50**, 9); Kp_{16}: 162° (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **136**, 240). $D_4^{14,95}$: 1,0879 (BR., SCH., *Ph. Ch.* **50**, 9); D_4^{18}: 1,0847 (BR., *B.* **35**, 3515); D_4^{20}: 1,0820 (HALLER, MULLER, *C. r.* **130**, 222). Löst sich in ca. 1000 Tln. Wasser (BR., *B.* **36**, 1310). Dichte der Lösungen in Toluol: HA., MU., *C. r.* **130**, 222. $n_\alpha^{14,95}$: 1,47922; $n_D^{14,95}$: 1,48172; $n_\gamma^{14,95}$: 1,49312 (BR., SCH., *Ph. Ch.* **50**, 9). Mol.-Refraktion und -Dispersion des ungelösten Esters und des Esters in verschiedenen neutralen Mitteln: BR., SCH., *B.* **38**, 1870; *Ph. Ch.* **51**, 514, 524. $[\alpha]_D$: + 21,12° (1,2 g in 25 ccm Benzol), + 57,3° (1,2 g in 25 ccm Alkohol) (HA., MI., *C. r.* **136**, 1528). Rotationsdispersion: LOWRY, *C.* **1909 I**, 979. — Camphocarbonsäuremethylester bildet mit NH_3 in Benzol kein Salz (BR., *B.* **36**, 1311). Der Ester ist unlöslich in Sodalösung (BRÜHL, *B.* **35**, 3512), löslich in 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge, fällt beim Verdünnen zum Teil wieder aus (BR., *B.* **35**, 3512. 4119). Ein Natriumsalz entsteht auch durch Einw. von Natriumstaub auf den Ester in Äther (BR., *B.* **35**, 3623) oder in Benzol (BR., *B.* **35**, 3627). Ebullioskopisches Verhalten der Natriumverbindung in Benzol, Äther und in Methylalkohol: BR., SCH., *Ph. Ch.* **50**, 34. Refraktion und Dispersion der Natriumverbindung in Methylalkohol: BR., SCH., *Ph. Ch.* **50**, 13. Für eine Lösung von 2 g Camphocarbonsäuremethylester und 0,22 g Natrium in 25 ccm Benzol ist $[\alpha]_D$: + 121,5° (HA., MI., *C. r.* **136**, 1528). Elektrische Leitfähigkeit der Natriumverbindung in Methylalkohol: BR., SCH., *Ph. Ch.* **50**, 34. Kupferchlorid fällt aus methylalkoholischer Lösung des Camphocarbonsäuremethylesters ein hellgrünes. in Benzol und Äther leicht lösliches. in Petroläther unlösliches Kupfersalz (BR., *B.* **36**, 1313). Camphocarbonsäuremethylester färbt sich in methylalkoholischer Lösung mit 1%iger methylalkoholischer $FeCl_3$-Lösung gelb, dann grün, schließlich grünblau und auf Zusatz von Wasser saphirblau; in äthylalkoholischer Lösung ruft $FeCl_3$ eine lila, beim Kochen heller werdende, auf Zusatz von Wasser sich vertiefende Färbung hervor; in der Benzollösung der Natriumverbindung entsteht mit wasserfreiem $FeCl_3$ ein Eisensalz, das beim Eindampfen als fast schwarzes, in Benzol, Äther, Alkoholen, Petroläther, Wasser mit tiefblauvioletter Farbe lösliches Pulver hinterbleibt (BRÜHL, *B.* **36**, 671). Die wäßr. Lösung von Camphocarbonsäuremethylester nimmt nach mehrstündigem Stehen saure Reaktion an und scheidet Camphocarbonsäure aus (BR., *B.* **36**, 1310). Camphocarbonsäuremethylester liefert mit Methyljodid und Natriummethylat in siedendem Methylalkohol zwei diastereoisomere Methylcamphocarbonsäuremethylester (MINGUIN, *C. r.* **137**, 1067; vgl. *C. r.* **112**, 1370; BR., *B.* **35**, 3623). Gibt mit Natriumstaub und Benzoylchlorid in Petrolätherlösung, mit Benzoylchlorid und Natronlauge in wäßr., besser in Acetonlösung O-Benzoyl-enol-camphocarbonsäure-methylester (S. 38) (BR., *B.* **36**, 4273). Die Natriumverbindung reagiert mit Acetylchlorid leicht unter Bildung von O-Acetyl-enol-camphocarbonsäuremethylester (S. 37) (BR., *B.* **35**, 4031). Mit Benzolsulfochlorid liefert die Natriumverbindung Benzolsulfinsäure und 3-Chlor-campher-carbonsäure-(3)-methylester in 2 diastereoisomeren Formen (S. 647) (BR., *B.* **35**, 4113). Beim Erhitzen von Camphocarbonsäuremethylester mit Jodessigsäuremethylester bezw. β-Jod-propionsäure-methylester und Natriummethylat in Methylalkohol entsteht Campher-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)-dimethylester bezw. Campher-carbonsäure-(3)-[β-propionsäure]-(3)-dimethylester (Syst. No. 1332) (HALLER, *C. r.* **141**, 13).

Camphocarbonsäure-äthylester $C_{13}H_{20}O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Man sättigt eine konz. alkoh. Lösung von Camphocarbonsäure mit Chlorwasserstoff und läßt 2 Tage stehen (BRÜHL, *B.* **24**, 3391; vgl. ROSER, *B.* **18**, 3113). Entsteht auch bei langem Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von α-Cyan-campher in Alkohol (HALLER, *C. r.* **102**, 1477). — Farbloses, angenehm riechendes Öl. Kp: 276° (geringe Zersetzung) (R.); Kp_{21}: 166,8—167,8° (BR., *B.* **24**, 3391); Kp_{20}: 164° (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **136**,

240); $Kp_{12,5}$: 151° (BRÜHL, SCHRÖDER, *Ph. Ch.* **50**, 9). D_4^{14}: 1,0615 (BR., SCH.); D^{15}: 1,052 (R.); D_4^{20}: 1,0563; $D_4^{24,3}$: 1,0528; $D_4^{25,7}$: 1,0509 (BR., *B.* **24**, 3708). n_α^{14}: 1,47497; n_D^{14}: 1,47741; n_γ^{14}: 1,48870 (BR., SCH.); $n_\alpha^{24,3}$: 1,47106; $n_D^{24,3}$: 1,47356; $n_\gamma^{24,3}$: 1,48454 (BR., *B.* **24**, 3708); α_D: + 6° 30′ (in Alkohol; 1,400 g in 25 ccm Lösung; l = 20 cm) (MI., DE BO.). Ist in verd. Natronlauge nicht merklich, in konzentrierter unter partieller Verseifung leichter löslich (BR., *B.* **35**, 3512). Refraktion und Dispersion der mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Äthylalkohol entstehenden Natriumverbindung: BR., SCH., *Ph. Ch.* **50**, 13. Beim Erhitzen von Camphocarbonsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat auf 150—200° entsteht Homocamphersäurediäthylester (Bd. IX, S. 766) (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **110**, 410). Liefert mit alkoh. Natriumäthylat und Äthyljodid Äthylcamphocarbonsäureäthylester (BR., *J. pr.* [2] **50**, 137; *B.* **35**, 3619). Mit Phenylhydrazin entsteht bei ca. 100° Camphocarbonsäurephenylhydrazid (Syst. No. 2048) in 2 isomeren Formen (BR., *B.* **24**, 3394; **26**, 291); erhitzt man mit Phenylhydrazin auf ca. 140° bis zur Beendigung der Alkoholabspaltung und erhitzt dann mit konz. Salzsäure, so erhält man das Hydrochlorid des Pyrazolons $C_8H_{14}<\begin{array}{l}C\text{———}N\cdot C_6H_5\\C\cdot CO\cdot NH\end{array}$ (Syst. No. 3566) (WAHL, *B.* **32**, 1989); durch Erhitzen mit Phenylhydrazin und PCl_3 in Toluol auf 105—110° erhält man das Pyrazolon $C_8H_{14}<\begin{array}{l}C:N\cdot N\cdot C_6H_5\\CH-CO\end{array}$ (Syst. No. 3566) (W., *B.* **32**, 1990).

Camphocarbonsäure-[β-chlor-äthyl]-ester $C_{13}H_{19}O_3Cl = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl\end{array}$. *B.* Man läßt eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von 10 g Camphocarbonsäure in 30 g Äthylenchlorhydrin 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 159). — Dickes Öl. Kp_{15}: 190—191°.

Camphocarbonsäure-propylester $C_{14}H_{22}O_3 = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3\end{array}$. Kp_{19}: 170° (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **136**, 240). $[\alpha]_D$: + 23,4° (0,8 g in 25 ccm Benzol), + 55,7° (0,8 g in 25 ccm Alkohol) (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **136**, 1528). Für die Lösung von 2 g Ester und 0,19 g Natrium in 25 ccm Benzol ist $[\alpha]_D$: + 142,6° (H., M.).

Camphocarbonsäure-isobutylester $C_{15}H_{24}O_3 = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2\end{array}$. Kp_{19}: 177° (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **136**, 240). $[\alpha]_D$: + 57,4° (1,628 g in 25 ccm Alkohol) (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **136**, 1528). Für die Lösung von 1,282 g Ester und 0,15 g Natrium in 25 ccm Benzol ist $[\alpha]_D$: + 138,4° (H., M.).

Camphocarbonsäure-isoamylester $C_{16}H_{26}O_3 = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}\end{array}$. *B.* Aus Camphocarbonsäure mit Isoamylalkohol und Chlorwasserstoff (BRÜHL, *B.* **35**, 3511). — Farb- und geruchloses Öl. Kp_{12}: 175—175,5° (BR., *B.* **35**, 3511); Kp_{13}: 177—179° (BR., SCHRÖDER, *Ph. Ch.* **50**, 9). $D_4^{13,15}$: 1,0175 (BR., SCH., *Ph. Ch.* **50**, 9); $D_4^{17,2}$: 1,0143 (BR., *B.* **35**, 3515). In Wasser sehr viel schwerer löslich als der Methylester (BR., *B.* **36**, 1310). $n_\alpha^{13,15}$: 1,47171; $n_D^{13,15}$: 1,47427; $n_\gamma^{13,15}$: 1,48548 (BR., SCH., *Ph. Ch.* **50**, 9). Unlöslich in Alkalilaugen (BR., *B.* **36**, 1310). Die mit Natrium in Äther, Benzol oder Petroläther entstehende Natriumverbindung ist leicht löslich in diesen Mitteln (BR., *B.* **35**. 4035). Ebullioskopisches Verhalten der Natriumverbindung: BR., SCH., *B.* **37**, 2515; *Ph. Ch.* **50**, 34. Refraktion und Dispersion der Natriumverbindung in Amylalkohol: BR., SCH., *Ph. Ch.* **50**, 13.

Camphocarbonsäure-allylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\end{array}$. Kp_{20}: 160—170°; α_D: + 7° 6′ (in Alkohol; 1,415 g in 25 ccm Lösung; l = 20 cm) (MINGUIN, DE BOLLEMONT, *C. r.* **136**, 240).

Camphocarbonsäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester $C_{17}H_{29}O_3N = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2\end{array}$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Tl. Camphocarbonsäure und 2,5 Tln. β-Diäthylamino-äthylalkohol in 10 Tln. Chloroform mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und läßt eine Woche bei gewöhnlicher Temperatur stehen (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 158). — Farbloses Öl. — $C_{17}H_{29}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 153° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Camphocarbonsäure-amid $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot CO\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Aus Camphocarbonsäureäthylester mit methylalkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei

140—150° (5 Stdn.) (EINHORN, FEIBELMANN, UHLFELDER, *A.* **361**, 156). — Blättchen (aus Ligroin). F: 116—117°.

Camphocarbonsäure-diäthylamid $C_{15}H_{25}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2}$. *B.* Aus 2 g Camphocarbonsäure-[β-chlor-äthyl]-ester und 1,3 g Diäthylamin im geschlossenen Rohr bei 110—120° (EINHORN, FEIBELMANN, *A.* **361**, 169). — Blättchen (aus Ligroin). F: 60—61°.

Camphocarbonsäure - [(bis - oxymethyl) - amid] $C_{13}H_{21}O_4N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot OH)_2}$. *B.* Aus Formaldehydlösung und Camphocarbonsäureamid in Gegenwart von $Ba(OH)_2$ (E., *A.* **361**, 156). — Farblose Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 152—153°. Schwer löslich in Benzol und Äther.

Camphocarbonsäure-[(bis-benzoyloxymethyl)-amid] $C_{27}H_{29}O_6N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2}$. *B.* Aus 1 g Camphocarbonsäure-[(bis-oxymethyl)-amid] in 5 g Pyridin mit 1,1 g Benzoylchlorid unter Kühlung (E., F., *A.* **361**, 157). — Mikroskopische Kryställchen (aus Methylalkohol). F: 95°.

Camphocarbonsäure-nitril, 3-Cyan-campher, α-Cyan-campher $C_{11}H_{15}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CN}$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Dicyan in eine Lösung von Natriumcampher, dargestellt durch Erhitzen von Campher mit Natrium in Toluol (HALLER, *C. r.* **87**, 843; *J.* **1878**, 644). Durch allmähliches Eintragen von salzsaurem Hydroxylamin in eine warme Lösung von Oxymethylencampher (Bd. VII, S. 591) in 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge oder durch kurzes Kochen von Oxymethylencampher mit salzsaurem Hydroxylamin in Eisessig (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 349, 351). — *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxymethylencampher in $2^1/_2$ Mol.-Gew. ca. $33^0/_0$iger Natronlauge eine gesättigte wäßr. Lösung von $1^1/_4$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, erwärmt dann auf dem Wasserbad, bis stürmische Reaktion eintritt, kühlt rasch ab, filtriert den abgeschiedenen Cyancampher ab und reinigt durch Krystallisation aus Benzol (LAPWORTH, *Soc.* **77**, 1058). — Prismen (aus Benzol oder Äther). Monoklin sphenoidisch (CAZENEUVE, MOREL, *C. r.* **101**, 438; *Bl.* [2] **44**, 163; ARZRUNI, *A.* **281**, 350; LA.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 690). Schmilzt bei 127—128° unter teilweiser Verflüchtigung, siedet gegen 250° unter Zersetzung (H., *C. r.* **87**, 843). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig (H., *C. r.* **87**, 843). Refraktion und Dispersion in absolut-alkoholischer Lösung (HALLER, MULLER, *C. r.* **139**, 1182; *A. ch.* [8] **14**, 140). $[\alpha]_D$: 0° (1,0315 g in 25 ccm Benzol), +4,03° (1,0315 g in 25 ccm Toluol), +3,03° (1,0315 g in 25 ccm p-Xylol), +12,16° (1,0315 g in 25 ccm Alkohol), +27,92° (0,657 g in 25 ccm Methylcyanid), +28,58° (0,655 g in 25 ccm Äthylcyanid), +37,3° (1,0315 g in 25 ccm Methyljodid), +36,3° (1,0315 g in 25 ccm Propyljodid), +42,4° (1,0315 g in 25 ccm Ameisensäure), +45,4° (1,0315 g in 25 ccm Essigsäure), +48,4° (1,0315 g in 25 ccm Isobuttersäure) (H., MINGUIN, *C. r.* **136**, 1527). Für die Lösung von 0,2 g Cyancampher in 25 ccm Natronlauge mit 7,41 bis 29,67 g NaOH im Liter ist $[\alpha]_D$: +162,15° (H., MI.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1496,3 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] **20**, 12). Löslich in Alkalilaugen; läßt sich der alkal. Lösung durch Äther entziehen (H., *C. r.* **87**, 843). — Die alkoh. Lösung von Cyancampher zersetzt sich bei mehrtägigem Stehen unter Gelbfärbung und Bildung von HCN (H., *C. r.* **93**, 73). Beim Erhitzen von Cyancampher mit Dichromat und verd. Schwefelsäure entstehen Camphersäure und HCN (H., *C. r.* **93**, 73). Brom erzeugt 3-Brom-3-cyan-campher (H., *C. r.* **87**, 844). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr in Campher, NH_4Cl und CO_2 (H., *C. r.* **93**, 72). Bei langem Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung von Cyancampher erhält man Camphocarbonsäureäthylester (H., *C. r.* **102**, 1477). Durch längeres Kochen mit wäßr. Kalilauge wird Homocamphersäure (Bd. IX, S. 765) gebildet (H., Thèse [Nancy 1879], S. 29; BREDT, v. ROSENBERG, *A.* **289**, 4), während 10 Minuten langes Erwärmen mit alkoh. Kalilauge zu Cyancampholsäure (Bd. IX, S. 767) führt (MI., *A. ch.* [6] **30**, 523; [7] **2**, 394); 24-stdg. Erhitzen mit einer Lösung von wenig Natrium in absol. Alkohol auf 100° im geschlossenen Rohr liefert Cyancampholsäureäthylester (H., *C. r.* **109**, 69). Ein Gemisch von Cyancampher und Alkyljodid liefert bei allmählichem Zusatz der theoretischen Menge Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, stets ein Gemisch von O-Alkyl-3-cyan-enol-campher $C_8H_{14}\langle{}^{C\cdot O\cdot R}_{C\cdot CN}$ (S. 38) und 3-Alkyl-3-cyan-campher $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(R)\cdot CN}$ (S. 650), in dem die Enolverbindung vorwiegt (HALLER, *C. r.* **136**, 788; vgl. *C. r.* **113**, 55; **115**, 97; H., MINGUIN, *C. r.* **118**, 690). Natriumcyancampher reagiert mit Chloressigsäure-, α-Brom-propionsäure- und α-Brom-isobuttersäureester in der Enolform unter Anlagerung des Säureesters an das

O-Atom; mit inakt. α-Brom-propionsäureester erhält man dabei diastereoisomere optisch aktive Cyancamphopropionsäureester $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \| \\ C.CN\end{smallmatrix}$ (S. 40) (HALLER, COURÉMÉNOS, *C. r.* **140**, 1431). Die Reaktion mit Methylmagnesiumjodid führt zu Methylcampheryl-(3)-ketimid (Bd. VII, S. 597); analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 370). Die Einw. von Epichlorhydrin und Natriumäthylat in absol. Alkohol führt zu O-[β-Oxy-γ-äthoxy-propyl]-3-cyan-enolcampher (S. 39) (HALLER, *Bl.* [3] **31**, 371). — $NaC_{11}H_{14}ON$. Nädelchen, erhalten durch Auflösen von Cyancampher in warmer konzentrierter Natronlauge und Abkühlen (H., *C. r.* **102**. 1478). Refraktion und Dispersion in absolut-alkoholischer Lösung: H., MULLER, *C. r.* **139**, 1183; *A. ch.* [8] **15**, 291. — Wird durch Wasser zersetzt (H., *C. r.* **102**, 1479). — $KC_{11}H_{14}ON$. Blättchen. Löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (H., *C. r.* **102**, 1479).

3-Chlor-campher-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{15}O_3Cl = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CCl\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Camphocarbonsäure in 1 Mol.-Gew. verd. Kalilauge (SCHIFF, PULITI, *B.* **16**, 887). — Krystallinische Flocken. F: 93—94° (Gasentwicklung). — Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und α-Chlor-campher (Bd. VII, S. 117).

3-Chlor-campher-carbonsäure-(3)-methylester $C_{12}H_{17}O_3Cl = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CCl\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten in 2 diastereoisomeren Formen aus der Natriumverbindung des Camphocarbonsäuremethylesters mit Benzolsulfochlorid in Äther auf dem Wasserbad; man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus 60%/₀igem Alkohol (BRÜHL, *B.* **35**, 4114).

a) Niedrigerschmelzende Form. Tafeln (aus 60%igem Alkohol). F: 53—54°. Wird von Säuren nicht verseift, von Alkalien dagegen leicht angegriffen. Beim Stehen oder gelinden Erwärmen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung entstehen α-Chlor-campher, 3-Chlor-campher-carbonsäure-(3) vom Schmelzpunkt 93—94° und eine mit letzterer anscheinend isomere Säure (Nädelchen, F: 116—117°).

b) Höherschmelzende Form. Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 60—61°.

3-Chlor-campher-carbonsäure-(3)-isoamylester $C_{16}H_{25}O_3Cl = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CCl\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}\end{smallmatrix}$. Wahrscheinlich Gemisch von Stereoisomeren (BRÜHL, *B.* **35**, 4116). — *B.* Aus der Natriumverbindung des Camphocarbonsäureisoamylesters und Benzolsulfochlorid in Äther auf dem Wasserbad (B.). — Öl. Kp_{12}: 182—183°; D_4^{19}: 1,0906. n_α^{19}: 1,48391; n_D^{19}: 1,48655; n_γ^{19}: 1,49800.

3-Chlor-campher-carbonsäure-(3)-nitril, 3-Chlor-3-cyan-campher $C_{11}H_{14}ONCl = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CCl\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* Man löst 3-Cyan-campher in konz. Natronlauge, verdünnt stark und gibt langsam eiskalte Natriumhypochloritlösung zu (LAPWORTH, *Soc.* **77**, 1069). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Ist dimorph. F: 98—100°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich. — Liefert mit wäßr. Kalilauge Homocampheramidsäure (Bd. IX, S. 766), mit alkoh. Kalilauge Homocamphersäure und 3-Cyan-campher.

3-Brom-campher-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{15}O_3Br = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CBr\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Camphocarbonsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung (DE SANTOS E SILVA, *B.* **6**, 1092). Durch Einw. von Brom auf eine schwach angesäuerte Lösung von Camphocarbonsäure in verd. Natronlauge bei kurzem Belichten oder gelindem Erwärmen (BRÜHL, *B.* **36**, 1729). — *Darst.* Durch 24-stdg. Stehenlassen von Camphocarbonsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur (ASCHAN, *B.* **27**, 1445). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112—113° (A.), 109—110° (DE S. E S.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (DE S. E S.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Alkohol, wäßr. Alkohol oder Barytwasser (DE S. E S.), ferner beim Stehen der Lösung in überschüssiger alkoh. Kalilauge (A.) in α-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) und CO_2. Liefert mit salpetriger Säure oder Salpetersäure keinen Isonitrosocampher (ODDO, *G.* **27** II, 122).

3-Brom-campher-carbonsäure-(3)-methylester $C_{12}H_{17}O_3Br = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CBr\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Camphocarbonsäuremethylesters und Brom in gekühltem Benzol (BRÜHL, *B.* **36**, 1724). — Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 64—66° (BR., *B.* **36**, 1725). — Läßt sich durch sukzessive Behandlung mit Natrium und mit Benzoylchlorid in Äther in O-Benzoyl-enol-camphocarbonsäure-methylester (S. 38) überführen (BR., *B.* **36**,

4276). Liefert mit Magnesium und Acetylchlorid in Äther ein Produkt, bei dessen Zersetzung durch heiße methylalkoholische Salzsäure 3-Acetyl-campher (Bd. VII, S. 596) entsteht (BR., *B.* **36**, 4278).

3-Brom-campher-carbonsäure-(3)-isoamylester $C_{16}H_{25}O_3Br = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CBr \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}}{|}}$. *B.* Durch kurzes Belichten einer mit Brom versetzten Chloroformlösung des Camphocarbonsäureisoamylesters (BRÜHL, *B.* **36**, 1723). — Öl. Kp_{13}: 193,5—194,5°. — Beim Kochen der Benzollösung mit Natriummethylat bildet sich Camphocarbonsäureisoamylester zurück.

3-Brom-campher-carbonsäure-(3)-nitril, 3-Brom-3-cyan-campher $C_{11}H_{14}ONBr = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CBr \cdot CN}{|}}$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 3-Cyan-campher in CS_2 mit 1 Mol.-Gew. Brom, Erwärmen und Belichten (HALLER, *C. r.* **87**, 844). Aus 3-Cyan-campher, gelöst in Natronlauge, und Hypobromit (LAPWORTH, *Soc.* **77**, 1060). Durch Einw. von Brom auf O-Methyl-3-cyan-enol-campher (S. 38) (H., MINGUIN, *C. r.* **118**, 690). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74—75° (L.). In Alkohol, Äther und CS_2 leichter löslich als 3-Cyan-campher (H.). — Beim Erhitzen mit konz. wäßr. Kalilauge entsteht Homocampheramidsäure (Bd. IX, S. 766); mehrstündiges Kochen mit verd. alkoh. Kalilauge führt zu Homocamphersäure und 3-Cyan-campher (L.).

3-Jod-campher-carbonsäure-(3)-methylester $C_{12}H_{17}O_3I = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CI \cdot CO_2 \cdot CH_3}{|}}$. *B.* Durch Zufügen von konz. methylalkoholischer Jodlösung zu einer eisgekühlten Lösung von Camphocarbonsäuremethylester in n-Natronlauge (BRÜHL, *B.* **36**, 1725). — Hellgelbe Blättchen (aus wenig Eisessig mit Wasser bei 0°). F: 71—72°. Mit Wasserdampf nahezu unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol. — Liefert mit rauchender Salzsäure Camphocarbonsäure und beim Kochen mit Natriummethylatlösung ein Gemisch von Camphocarbonsäuremethylester mit etwas Campher und Camphocarbonsäure.

3-Jod-campher-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{19}O_3I = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CI \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}{|}}$. *B.* Durch Einw. methylalkoholischer Jodlösung auf eine kalte Lösung von Camphocarbonsäureäthylester in n-Natronlauge (BRÜHL, *B.* **36**, 1728). — Hellgelbe Blättchen (aus kaltem Eisessig mit Wasser). F: 42—43°.

3-Jod-campher-carbonsäure-(3)-isoamylester $C_{16}H_{25}O_3I = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CI \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}}{|}}$. *B.* Aus Natriumcamphocarbonsäureisoamylester und Jod in gekühlter, wäßrig-methylalkoholischer Lösung (BRÜHL, *B.* **36**, 1724). — Leicht zersetzliches Öl.

b) ***Linksdrehende Form, l-Camphocarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_3 = C_8H_{14}<\overset{CO}{\underset{CH \cdot CO_2H}{|}}$. *B.* Aus l-Campher, analog der Bildung der d-Camphocarbonsäure (S. 642) (BREDIG, BALCOM, *B.* **41**, 741). — F: 127—128° (BR., BA.). — Chemische Kinetik der CO_2-Abspaltung und katalytische Wirkung verschiedener Lösungsmittel: BR., BA., *B.* **41**, 740. Die Konstante des Zerfalls in CO_2 und Campher in Nicotinlösung bei 70° ist für die d-Camphocarbonsäure um 13% größer als für die l-Camphocarbonsäure (BR., FAJANS, *B.* **41**, 752).

6. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{18}O_3$.

1. ***2-[Pentylon-(2¹)]-cyclohexen-(6)-carbonsäure-(1), Sedanonsäure*** $C_{12}H_{18}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 — CH_2\\CH : C(CO_2H)\end{matrix}>CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Findet sich unter den Verseifungsprodukten der hochsiedenden Bestandteile des Sellerieöls (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 500). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Äther und Benzol, schwer in kaltem und warmem Petroläther, unlöslich in Wasser (C., S., *B.* **30**, 500). — Liefert bei der Oxydation mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung n-Valeriansäure, Glutarsäure und Oxalsäure (C., S., *B.* **30**, 1426). Mit Natrium und siedendem Alkohol entsteht 2-[Pentylol-(2¹)]-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 26) (C., S., *B.* **30**, 1424). Natriumamalgam wirkt in der Kälte nicht ein, beim Kochen liefert es eine ölige Säure $C_{12}H_{20}O_3$ (C., S., *B.* **30**, 1426). Sedanonsäure verändert sich nicht beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr (C., S., *B.* **30**, 1419). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° im geschlossenen Rohr entsteht eine ölige, in Alkalicarbonatlösungen unlösliche Flüssigkeit, die bei der Destillation in Essigsäure und ein nach Sellerie riechendes Öl, vermutlich ein Lacton, zerfällt; letzteres liefert mit Kalilauge wieder Sedanonsäure zurück.

Das gleiche Lacton scheint beim Erhitzen von Sedanonsäure mit konz. Schwefelsäure zu entstehen (C., S., *B.* **30**, 1423). Mit Phenylhydrazin liefert Sedanonsäure eine unbeständige Verbindung vom Schmelzpunkt 130—131° (C., S., *B.* **30**, 500). — $AgC_{12}H_{17}O_3$. Krystalle (aus Wasser) (C., S., *B.* **30**, 500).

Sedanonsäure-oxim $C_{12}H_{19}O_3N = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus Sedanonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 500). — Krystalle (aus Benzol). F: 128°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Petroläther und kaltem Benzol, leicht in siedendem Benzol. — Gibt bei der BECKMANNschen Umlagerung mit konz. Schwefelsäure das Monobutylamid der Δ^3-Tetrahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 771).

2. ***1.1 - Dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - [a - buttersäure] - (3), a - [5 - Oxo - 3.3 - dimethyl - cyclohexen - (6) - yl] - buttersäure*** $C_{12}H_{18}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CO\text{———}CH\\C(CH_3)_2\text{—}CH_2\end{matrix}>C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{22}O_3 = O:C_6H_5(CH_3)_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt 55 g Äthylmalonsäurediäthylester und 24 g 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 58) zu einer Lösung von 6,9 g Natrium in 85 ccm Alkohol und erhitzt das Gemisch 2 Stdn. lang (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **95**, 28). — Öl. Kp_{30}: 185°. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 1.1-Dimethyl-3-propyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 138).

3. ***1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_{12}H_{18}O_3 = OC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\\CH\text{=====}C(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{22}O_3 = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_6H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 30-stdg. Kochen von 50 g 1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1332) mit 500 g 20%iger Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 334; vgl. MERLING, *B.* **38**, 982). Zur Konstitution bezw. Einheitlichkeit des so erhaltenen Esters und der daraus von KNOEVENAGEL durch Behandlung mit Natronlauge dargestellten Ester vgl. die Angaben beim HAGEMANNschen Ester, S. 631. — Kp_{20}: 167—169° (KN.). — Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht 1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 137) (KN.). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100° ein Phenylhydrazon (Syst. No. 2048) (KN.).

Oxim des Äthylesters $C_{14}H_{23}O_3N = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_6H_5(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 335). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101—103°.

Benzoyloxim des Äthylesters $C_{21}H_{27}O_4N = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_6H_5(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Oxim und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 336). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 146—148°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

4. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(6)-essigsäure-(2), [6-Oxo-p-menthen-(8(9))-yl-(2)]-essigsäure, Dihydrocarvonyl-(6)-essigsäure*** $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CO\text{————————}CH_2\\CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Durch Kochen des Dihydrocarvonyl-(6)-cyanessigsäure-äthylesters (Syst. No. 1332) mit 2—3%iger Sodalösung (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4467). — Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum. — $AgC_{12}H_{17}O_3$. Hellgraue Flocken. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

5. ***1.3.4-Trimethyl-1-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)*** bezw. ***1.3.4-Trimethyl-1-äthyl-cyclohexadien-(3.5)-ol-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\\CO\text{————}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\\C(OH)\text{=====}CH\end{matrix}>C(CH_3)\cdot C_2H_5$.

Nitril, 1.3.4-Trimethyl-1-äthyl-2-cyan-cyclohexen-(3)-on-(5) bezw. **1.3.4-Trimethyl-1-äthyl-2-cyan-cyclohexadien-(3.5)-ol-(5)** $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3(C_2H_5)C_6H_3(:O)\cdot CN$ bezw. $(CH_3)_3(C_2H_5)C_6H_2(OH)\cdot CN$. *B.* Man läßt 4-Imino-2.5.6-trimethyl-2-äthyl-1-cyan-cyclohexen-(5)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1332) 12 Stdn. mit kalter konz. Salzsäure stehen, verdünnt dann mit Wasser und kocht noch 2 Stdn. (GARDNER, HAWORTH, *Soc.* **95**, 1960). — Öl. Kp_{18}: 193—194°. Löslich in verd. wäßr. Kalilauge. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelrot.

6. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-essigsäure-(3), {3-Oxo-4.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptyl-(2)}-essigsäure, Campheryl-(3)-essigsäure*** $C_{12}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen des Campher-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)-dimethylesters (Syst. No. 1332) mit alkoh. Kalilauge (HALLER, *C. r.* **141**, 14). — Nadeln (aus Wasser). F: 175°. $[\alpha]_D$: $+70^0\,42'$ (in Alkohol). — $Cu(C_{12}H_{17}O_3)_2$. Blaues Pulver. Unlöslich in Wasser.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$

7.[1]) ***1.3.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), 3-Methyl-campher-carbonsäure-(3), Methylcamphocarbonsäure*** $C_{12}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 15-stdg. Erwärmen des 3-Methyl-campher-carbonsäure-(3)-methylesters vom Schmelzpunkt 87° (s. u.) mit 5 Tln. 15%igem methylalkoholischem Natriummethylat auf 50—60° (BRÜHL, *B.* **35**, 3625). — Prismen (aus mäßig warmem Benzol). Schmilzt bei 104° unter CO_2-Entwicklung. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in CCl_4 und CS_2, sehr wenig in Ligroin, fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in warmem Wasser. — Zerfällt leicht beim Erhitzen, in gelöstem Zustand schon unterhalb des Schmelzpunkts, in 3-Methyl-campher (Bd. VII, S. 139) und CO_2.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C—CH——C(CH_3)\cdot CO_2H$

3-Methyl-campher-carbonsäure-(3)-methylester $C_{13}H_{20}O_3$ = $C_8H_{14}\langle{CO \atop C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen.

a) Hochschmelzende Form, von MINGUIN (*C. r.* **137**, 1067) als „α-Methylcamphocarbonsäuremethylester" bezeichnet. *B.* Entsteht, gemischt mit der niedrigschmelzenden Form, beim Kochen von Camphocarbonsäuremethylester (S. 644) mit CH_3I und methylalkoholischem Natriummethylat (MINGUIN, *C. r.* **137**, 1067; vgl. *C. r.* **112**, 1370; *A. ch.* [7] **2**, 280). Durch Kochen von Natriumcamphocarbonsäuremethylester (aus Camphocarbonsäuremethylester und Natriumstaub in absol. Äther) mit CH_3I unter allmählichem Zusatz von absol. Methylalkohol (BRÜHL, *B.* **35**, 3623). — Prismen (aus verdunstendem Äther), Nadeln (aus Alkohol mit Wasser). Monoklin (sphenoidisch) (M., *A. ch.* [7] **2**, 281; *Bl.* [3] **27**, 681; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 704). F: 87° (BR.), 85° (M., *C. r.* **112**, 1370; *A. ch.* [7] **2**, 281). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol; $[\alpha]_D$: $+17,25^0$ (2,24 g in 20 ccm Alkohol) (M., *A. ch.* [7] **2**, 281). — Wird durch Salzsäure auch beim Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohr nicht angegriffen (M., *C. r.* **115**, 120). Wird bei 15-stdg. Erwärmen mit 15%igem methylalkoholischem Natriummethylat zur Säure verseift (BR.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 130—140° erfolgt Spaltung in 3-Methyl-campher (Bd. VII, S. 139) und CO_2 (M., *C. r.* **112**, 1371).

b) Niedrigschmelzende Form, von MINGUIN (*C. r.* **137**, 1067) als „β-Methylcamphocarbonsäuremethylester" bezeichnet. *B.* s. o. — Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Kp_{13}: 135—140°. $[\alpha]_D$: $+75^0$ (in Alkohol). — Beständig gegen HCl. — Liefert mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 200° 3-Methyl-campher und „β-Methylhomocamphersäure" (Bd. IX, S. 768).

3-Methyl-campher-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{22}O_3$ = $C_8H_{14}\langle{CO \atop C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Camphocarbonsäureäthylester mit CH_3I und methylalkoholischem Natriummethylat (MINGUIN, *C. r.* **112**, 1370; *A. ch.* [7] **2**, 282). — Prismen (aus verdunstendem Äther). Rhombisch (bisphenoidisch) (MI., *A. ch.* [7] **2**, 283; *Bl.* [3] **27**, 682; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 704). F: 60—61°; löslich in Alkohol und Äther; $[\alpha]_D$: $+13,8^0$ (2,38 g in 20 ccm Alkohol) (MI., *C. r.* **112**, 1371; *A. ch.* [7] **2**, 282).

3-Methyl-campher-carbonsäure-(3)-nitril, 3-Methyl-3-cyan-campher $C_{12}H_{17}ON$ = $C_8H_{14}\langle{CO \atop C(CH_3)\cdot CN}$. *B.* Entsteht neben O-Methyl-3-cyan-enol-campher (S. 38) bei der Einw. von Natriummethylat in Methylalkohol auf ein Gemisch von 3-Cyan-campher (S. 646) und Methyljodid (HALLER, *C. r.* **113**, 56; HALLER, MINGUIN, *C. r.* **118**, 690). — Öl, das zuweilen Krystalle vom Schmelzpunkt 38—45° absetzt (H., M., *C. r.* **118**, 691). Kp_{36}: 170—180° (H.). $[\alpha]_D$: $+93,7^0$ (in Benzol), $+93,7^0$ (in Alkohol), $+93,7^0$ (in Essigsäure), $+95,7^0$ (in Methyljodid) (H., M., *C. r.* **136**, 1528). — Wird durch kalte Salzsäure nicht verändert (H., M., *C. r.* **118**, 691). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht „α-Methylhomocamphersäure" (Bd. IX, S. 768) (H., M., *C. r.* **118**, 691).

---

[1]) Für die unter No. 7 angeordneten Verbindungen gilt hinsichtlich ihrer geometrischen Konfiguration das im Bd. VII, S. 139 Anm. Gesagte.

7. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{20}O_3$.

1. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-[β-propionsäure]-(3), β-{3-Oxo-4.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptyl-(2)}-propionsäure, β-[Campheryl-(3)]-propionsäure*** $C_{13}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH——CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Durch Kochen von Campher-carbonsäure-(3)-[β-propionsäure]-(3)-dimethylester (Syst. No. 1332) mit alkoh. Kalilauge oder durch Erhitzen dieses Esters mit $10^0/_0$iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 200° (HALLER, *C. r.* **141**, 15). — Krystallmasse, die leicht überschmolzen bleibt. F: 52—53°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D$: + 45,35° (in absol. Alkohol). — $Pb(C_{13}H_{19}O_3)_2$. Krystallwarzen.

2.[1]) ***1.7.7-Trimethyl-3-äthyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), 3-Äthyl-campher-carbonsäure-(3), Äthylcamphocarbonsäure*** $C_{13}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)—CO \\ \quad C(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot CH—C(C_2H_5)\cdot CO_2H \end{array}$$

B. Durch Verseifen der 3-Äthyl-campher-carbonsäure-(3)-methylester (s. u.) im geschlossenen Rohr bei 220°, neben 3-Äthyl-campher (MINGUIN, *C. r.* **137**, 1068). — Nadeln.

3-Äthyl-campher-carbonsäure-(3)-methylester $C_{14}H_{22}O_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen.

a) Feste Form. *B.* Neben der flüssigen Form durch Einw. von Äthyljodid auf Camphocarbonsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethylat (MINGUIN, *C. r.* **137**, 1067). — Krystalle. F: 60°; $[\alpha]_D$: + 58°; löslich in den üblichen Lösungsmitteln (MI., *C. r.* **137**, 1067). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr 3-Äthyl-campher und etwas Äthylcamphocarbonsäure (MI., *C. r.* **137**, 1068), bezw. Äthylhomocamphersäure (Bd. IX, S. 768) (MINGUIN, *C. r.* **138**, 578).

b) Flüssige Form. *B* s. o. — Kp_{10}: 162°; $[\alpha]_D$: + 87,8° (MINGUIN, *C. r.* **137**, 1068). — Liefert beim Erhitzen mittels alkoh. Kalilauge im geschlossenen Rohr bei 220° 3-Äthyl-campher und etwas Äthylcamphocarbonsäure (MI., *C. r.* **137**, 1068) bezw. Äthylhomocamphersäure (MI., *C. r.* **138**, 578).

3-Äthyl-campher-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{24}O_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Durch längeres Erwärmen von Camphocarbonsäureäthylester mit überschüssigem Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 137). — Kp_{12}: 166°; D_4^{18}: 1,0367; n_α^{18}: 1,47554; n_D^{18}: 1,47800; n_γ^{18}: 1,48928 (BR., *B.* **35**, 3620). — Bleibt beim Erhitzen mit wäßr. oder alkoh. Kali sowie mit konz. Salzsäure auf 130—140° nahezu unverändert (BR., *B.* **35**, 3620).

8. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{22}O_3$.

1. ***1-Methyl-3-n-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{22}O_3 = OC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH([CH_2]_5\cdot CH_3)\\ CH{=\!=\!=}C(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{26}O_3 = (CH_3)(CH_3\cdot[CH_2]_5)C_6H_5(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 30-stdg. Kochen von 50 g 1-Methyl-3-n-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1332) mit 500 g $20^0/_0$iger Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 342; vgl. MERLING, *B.* **38**, 982) oder beim 6-stdg. Erhitzen von Önanthyliden-bis-acetessigsäureäthylester (Bd. III, S. 848) mit 3—4 Tln. Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—160° (KN.). Zur Konstitution bezw. Einheitlichkeit des so erhaltenen Esters sowie der daraus durch Behandlung von Natronlauge gewonnenen Ester vgl. die Angaben beim HAGEMANNschen Ester, S. 631. — Kp_{17}: 186° bis 188° (KN.). — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 110° eine aus Alkohol in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 146—147° (KN.).

Oxim des Äthylesters $C_{16}H_{27}O_3N = (CH_3)(CH_3\cdot[CH_2]_5)C_6H_5(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester mit Hydroxylamin in wäßr. Alkohol (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 344). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109—111°.

Benzoyloxim des Äthylesters $C_{23}H_{31}O_4N = (CH_3)(CH_3\cdot[CH_2]_5)C_6H_5(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157—159°; leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Chloroform (KN., *A.* **288**, 344).

---

[1]) Für die unter No. 2 angeordneten Verbindungen gilt hinsichtlich ihrer geometrischen Konfiguration das in Bd. VII, S. 139 Anm. Gesagte.

2. ***1.7.7 - Trimethyl - 3 - propyl - bicyclo - [1.2.2] - heptanon - (2) - carbonsäure - (3), 3-Propyl-campher-carbonsäure-(3), Propyl-camphocarbonsäure*** $C_{14}H_{22}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{lll} H_2C\cdot C(CH_3) & \!\!\!-\!\!\! & CO \\ \;| \quad\;\; C(CH_3)_2 & & | \\ H_2C\cdot CH & & C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H \end{array}$$

3 - Propyl - campher - carbonsäure - (3) - methylester $C_{15}H_{24}O_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3\end{matrix}$. Existiert in 2 diastereoisomeren Formen.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Durch allmählichen Zusatz von Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, zum Gemisch von Camphocarbonsäure-methylester (S. 644) und Propyljodid und Erhitzen des Gemisches am Rückflußkühler; daneben entsteht die niedrigschmelzende Form (HALLER, *C. r.* **136**, 790). — Prismen (aus Alkohol). F: 69—70°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: + 52,34° (in Alkohol). — Ist gegen alkoh. Kalilauge noch bei 150° beständig.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* s. o. — F: 30°; $[\alpha]_D$: + 49,44° (in Alkohol) (HALLER, *C. r.* **136**, 790).

9. **Cedrenketosäure** $C_{15}H_{24}O_3 = O:C_{14}H_{23}\cdot CO_2H$. *B.* Neben neutralen Produkten bei der Oxydation des natürlichen Cedrens (Bd. V, S. 460) mit größeren Mengen $KMnO_4$ (SEMMLER, HOFFMANN, *B.* **40**, 3524). — Kp_{11}: 215—222°. — Geht bei Einw. von alkal. Bromlösung in Cedrendicarbonsäure (Bd. IX, S. 780) über.

Oxim $C_{15}H_{25}O_3N = HO\cdot N:C_{14}H_{23}\cdot CO_2H$. F: 60° (unscharf), bei 100° Aufschäumen (S., H., *B.* **40**, 3524).

Semicarbazon $C_{16}H_{27}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{14}H_{23}\cdot CO_2H$. F: 245° (S., H., *B.* **40**, 3524).

Methylester $C_{16}H_{26}O_3 = O:C_{14}H_{23}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_8: 160—165°; D^{15}: 1,054; n_D: 1,484 (S., H., *B.* **40**, 3524).

Semicarbazon des Methylesters $C_{17}H_{29}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{14}H_{23}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystallinisch. F: 180° (S., H., *B.* **40**, 3524).

10. **Cyclogallipharsäure** $C_{21}H_{36}O_3$ s. S. 41.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. ***Cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-carbonsäure-(1), 4-Keto-$\Delta^{2.5}$-dihydrobenzoesäure*** $C_7H_6O_3 = OC<\begin{matrix}CH:CH \\ CH:CH\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ oder ***Cyclohexadien-(2.4)-on-(6)-carbonsäure - (1), 6 - Keto - $\Delta^{2.4}$ - dihydrobenzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HC<\begin{matrix}CH:CH \\ CH\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

„Dinitrocyanchinolnitrosäure" $C_7H_4O_6N_4 = HO_2N:C<\begin{matrix}CH:C(NO_2) \\ CH:C(NO_2)\end{matrix}>CH\cdot CN$ oder $O_2N\cdot C<\begin{matrix}CH:C(NO_2) \\ CH\cdot C(:NO_2H)\end{matrix}>CH\cdot CN$ s. Bd. V, S. 273.

2. ***Cyclopentadien - (2.4) - oxalylsäure - (1), [Cyclopentadien - (2.4) - yl] - glyoxylsäure*** $C_7H_6O_3 = \begin{matrix}HC:CH \\ HC:CH\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{10}O_3 = C_5H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Cyclopentadien und Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (THIELE, *B.* **33**, 671). — Natriumsalz. Tiefrote Nädelchen. Wird an der Luft gelb, im Exsiccator allmählich orange. In Wasser mit gelber Farbe, in Alkohol und Essigester mit roter Farbe leicht löslich; die Lösungen zersetzen sich schnell. Färbt sich mit Diazobenzolsulfonsäure in Sodalösung tief violett, in verd. Schwefelsäure tief orange.

2. **{3-Oxo-4.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptyliden-(2)}-essigsäure, Campheryliden-(3)-essigsäure** $C_{12}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ihrem Nitril (s. u.) oder aus Campheryl-(3)-glykolsäure-nitril (Syst. No. 1398) durch 2-stdg. Erhitzen mit 3 Tln. Eisessig und 2 Tln. rauchender Salzsäure auf 120° im geschlossenen Rohr (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 389). — Prismen (aus Petroläther). F: 100—102°. Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — $AgC_{12}H_{15}O_3$. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

$$H_2C—C(CH_3)—CO \quad | \; C(CH_3)_2 \; | \quad H_2C—CH——C:CH\cdot CO_2H$$

Methylester $C_{13}H_{18}O_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C:CH\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (B., C., S., *A.* **281**, 390). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 62—63°.

Nitril, α-Cyanmethylen-campher $C_{12}H_{15}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C:CH\cdot CN\end{smallmatrix}$. *B.* Aus α-[Chlormethylen]-campher (Bd. VII, S. 163) und Kaliumcyanid in Methylalkohol auf dem Wasserbad (B., C., S., *A.* **281**, 385). Durch Kochen von Campheryl-(3)-glykolsäure-nitril (Syst. No. 1398) mit Essigsäureanhydrid (B., C., S.). — Krystallinisch. F: 46—47°. Kp: 279—282° (korr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{20}O_3$.

1. ***α-[β-Cyclocitryliden]-acetessigsäure, β-Jonon-carbonsäure*** $C_{14}H_{20}O_3 = H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{smallmatrix}>C\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von konzentrierter oder nur wenig verd. Schwefelsäure auf α-Citryliden-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 742); man verseift ihn durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 124228; *C.* **1901** II, 1102). — F: 208°. In Alkohol, Äther und Benzol sehr wenig löslich (H. & R., D. R. P. 124228). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen β-Jonon (Bd. VII, S. 167) und Kohlendioxyd (H. & R., D. R. P. 124228; D. R. P. 126959; *C.* **1902** I, 77).

Äthylester, Cyclocitrylidenacetessigester $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3)_3C_6H_6\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der β-Jonon-carbonsäure durch Esterifizierung (H. & R., D. R. P. 124228; *C.* **1901** II, 1102). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — F: 49°. Kp_{11}: 160°. D^{19}: 1.0387. n_D: 1,5110.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[propen-(3²)-yl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), 3-Allyl-campher-carbonsäure-(3), Allylcamphocarbonsäure*** $C_{14}H_{20}O_3$, siehe nebenstehende Formel.

$$H_2C—C(CH_3)—CO \quad | \; C(CH_3)_2 \quad H_2C—CH——C(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$$

Methylester $C_{15}H_{22}O_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Camphocarbonsäuremethylester (S. 644) mit Allyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol auf dem Wasserbad; daneben entsteht anscheinend eine ölige diastereoisomere Verbindung (BRÜHL, *B.* **35**, 3627). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 75,5—76° (B.). Ziemlich leicht löslich in wäßr. Alkohol, leicht in organischen Mitteln (B.). $[\alpha]_D$: +33,25° (in Benzol), +56,88° (in Alkohol), +56,88° (in Essigsäure), +56,88° (in Natriumalkoholatlösung) (HALLER, MINGUIN, *C. r.* **136**, 1528). — Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat in geschlossenem Gefäß entsteht Allylhomocamphersäure (Bd. IX, S. 780) (B.). Durch 5-stdg. Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure auf 200° bildet sich 3-Allyl-campher (Bd. VII, S. 171), durch Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht das Lacton $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\;\;CO—O\\C\!\!<\!\!CH_2\cdot CH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2477) (HALLER, *C. r.* **136**, 791).

Äthylester $C_{16}H_{24}O_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Camphocarbonsäureäthylester mit Allylbromid und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad (BRÜHL, *B.* **35**, 3631). — Dickes Öl. $Kp_{12,5}$: 163—164°. $D_4^{21,9}$: 1,0401. $n_\alpha^{21,9}$: 1,48338; $n_D^{21,9}$: 1,48612; $n_\gamma^{21,9}$: 1,49809. — Liefert beim Erhitzen mit 15%iger Natriummethylatlösung Allylhomocamphersäure.

Nitril, 3-Allyl-3-cyan-campher $C_{14}H_{19}ON = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ C(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CN\end{matrix}$. *B.* Neben O-Allyl-3-cyan-enol-campher (S. 39) durch allmählichen Zusatz der theoretischen Menge Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, zum Gemisch von 3-Cyan-campher und Allyljodid; man trennt durch fraktionierte Destillation im Vakuum (HALLER, *C. r.* **136**, 789). — Öl. Kp_{10}: 155—165°; $[\alpha]_D$: +49° (in Alkohol). — Beständig gegen Salzsäure bei Wasserbadtemperatur.

4. **Oxo-carbonsäure** $C_{26}H_{44}O_3$ (aus Cholestenon durch Oxydation mit $KMnO_4$ erhalten) s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_3$.

1. ***α-Oxo-phenylessigsäure, Benzoylameisensäure, Phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester wird neben freier Phenylglyoxylsäure erhalten, wenn man zu einem Gemisch äquimolekularer Mengen Benzol und Oxalsäure-äthylester-chlorid Nitrobenzol in der $1^1/_2$-fachen Menge des anzuwendenden Aluminiumchlorids hinzufügt, das Ganze mit gleichem Volum CS_2 verdünnt und dann allmählich 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ einträgt; man zerlegt mit Wasser, trennt die Schwefelkohlenstofflösung ab, wäscht sie zunächst mit angesäuertem Wasser und dann zur Entfernung der freien Phenylglyoxylsäure mit Sodalösung; man destilliert darauf den Schwefelkohlenstoff ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum, wodurch das Nitrobenzol von dem höher siedenden Ester getrennt wird (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 363); man verseift den Ester durch Aufkochen mit einem geringen Überschuß 10%iger Natronlauge (BOU., *Bl.* [3] **15**, 1017). Der Äthylester entsteht auch beim mehrstündigen Erhitzen von 35 Tln. Quecksilberphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 2340) mit 27 Tln. Oxalsäure-äthylester-chlorid im geschlossenen Rohr auf 150—160° (CLAISEN, MORLEY, *B.* **11**, 1598). Das Nitril entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit KCN auf 190° (NEF, *A.* **287**, 306). Das Nitril entsteht ferner bei langsamem Zufügen von Pyridin zur ätherischen Lösung von wasserfreier Blausäure und Benzoylchlorid (CLAI., *B.* **31**, 1024), sowie bei der Destillation von Benzoylchlorid mit Quecksilbercyanid (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 267; KOLBE, STRECKER, *A.* **90**, 62). Man verseift das Nitril durch 5—10-tägiges Stehenlassen mit Salzsäure (D: 1,2) in der Kälte (CLAI., *B.* **10**, 430, 845). Phenylglyoxylsäure entsteht neben Benzoylcarbinol bei der Oxydation von Phenylglykol (Bd. VI, S. 907) mit Salpetersäure (D: 1,35) (ZINCKE, *A.* **216**, 305, 307). Man tröpfelt eine Lösung von 32 g $KMnO_4$ und 12 g Kali in 1 l Wasser unter Eiskühlung zu 12 g in Wasser verteiltem Acetophenon (GLÜCKSMANN, *M.* **11**, 248; vgl. CLAUS, NEUKRANZ, *J. pr.* [2] **44**, 80). Beim Behandeln von Benzoylcarbinol (Bd. VIII, S. 90) mit Kupfersulfat in Gegenwart von Natronlauge bilden sich Phenylglyoxylsäure, Mandelsäure und Benzoesäure (BREUER, ZINCKE, *B.* **13**, 636; EVANS, *Am.* **35**, 126). Phenylglyoxylsäurenitril entsteht bei der Destillation von Phenylglyoxalaldoxim (Isonitrosoacetophenon) (Bd. VII, S. 671), neben Benzoesäure und HCN (CLAI., MANASSE, *B.* **20**, 2195). Das Nitril entsteht aus Phenylglyoxalaldoxim und Essigsäureanhydrid bereits in der Kälte (SÖDERBAUM, *B.* **24**, 1382; vgl. CLAI., MA., *B.* **20**, 2196). Das Nitril entsteht auch durch gelindes Erwärmen von Phenylbromnitroacetonitril (Bd. IX, S. 459) oder fast quantitativ von Phenylchlornitroacetonitril (Bd. IX, S. 458) (WISLICENUS, SCHÄFER, *B.* **41**, 4170). Das Nitril wird ferner erhalten, wenn man 4-Nitroso-dimethylanilin und Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) in heißem Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge zu der Verbindung $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1773) kondensiert und diese mit verd. Schwefelsäure einmal aufkocht (EHRLICH, SACHS, *B.* **32**, 2345). Phenylglyoxylsäure entsteht bei der Oxydation von Mandelsäure mit Salpetersäure (HUNÄUS, ZINCKE, *B.* **10**, 1489). Neben Acetaldehyd bei der Oxydation von β-Methyl-atropasäure (Bd. IX, S. 615) mit $KMnO_4$ (DIMROTH, FEUCHTER, *B.* **36**, 2255). Neben Acetophenon bei anhaltendem Kochen des Nitrils der α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-buttersäure (?) (S. 447) mit konz. Kalilauge (BUCHKA, IRISH, *B.* **20**, 391). Bei der Oxydation von Pulvinsäure (Syst. No. 2620) mit alkal. Permanganatlösung, neben Oxalsäure (SPIEGEL, *B.* **14**, 1689).

Prismen (CLAISEN, *B.* **10**, 430). In Wasser ungemein löslich; wird der wäßr. Lösung durch Äther entzogen (CLAI., *B.* **10**, 431). Unlöslich in CS_2 (GLÜCKSMANN, *M.* **11**, 249). F: 65° (GLÜCK.), 65—66° (CLAI., *B.* **10**, 431). Elektrisches Leitvermögen: BADER, *Ph. Ch.* **6**, 313. — Phenylglyoxylsäure zersetzt sich bei der Destillation zum größeren Teil in Benzoesäure und CO, zum kleineren Teil in Benzaldehyd und CO_2 (CLAI., *B.* **10**, 1666). Wird durch Wasserstoffsuperoxyd quantitativ zu CO_2 und Benzoesäure oxydiert (HOLLEMAN, *R.* **23**,

170). Wird von kochender verd. Salpetersäure nur langsam zu Benzoesäure oxydiert (CLAI., *B.* **12**, 632). Wird von Natriumamalgam in Mandelsäure übergeführt (CLAI., *B.* **10**, 847). Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und amorphem Phosphor auf 160° glatt in α-Toluylsäure (Bd. IX, S. 431) über (CLAI., *B.* **10**, 847). Liefert bei der Einw. von H_2S Dibenzyltrisulfid-α.α'-dicarbonsäure (S. 213) (ULPIANI, CIANCARELLI, *R. A. L.* [5] **12** II, 219). Liefert mit Hydroxylamin in saurer, alkalischer oder neutraler Lösung bei 0° die α-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims (s. u.), in der Wärme oder bei mehrtägigem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur die β-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims (S. 656) (HANTZSCH, *B.* **24**, 42). Liefert in überschüssiger Natronlauge mit Hydrazinsulfat in der Wärme das Azin der Phenylglyoxylsäure (S. 657) (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 366). Zersetzt sich nicht bei anhaltendem Kochen mit Wasser (CLAISEN, *B.* **12**, 631). Wird bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in CO und Benzoesäure zerlegt (CLAI., *B.* **12**, 631; BISTRZYCKI, SIEMIRADZKI, *B.* **39**, 58); konz. Salzsäure bei 150° spaltet ebenso, jedoch weniger vollständig (CLAISEN, *B.* **12**, 631). Bei der Destillation von phenylglyoxylsaurem Silber entsteht Benzoesäure (CLAI., *B.* **12**, 632). Trocknes phenylglyoxylsaures Silber wird von Brom in CO_2, AgBr und Benzoesäure gespalten (CLAI., *B.* **12**, 632). Beim Kochen der Phenylglyoxylsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Alkohol entsteht Phenylglyoxylsäureäthylester (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 529). Dieser Ester entsteht auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Phenylglyoxylsäure (CLAI., *B.* **12**, 629). Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol in Gegenwart von HCl: KAILAN, *M.* **28**, 1203. Erwärmt man Phenylglyoxylsäure mit Phenol und konz. Schwefelsäure auf 120°, so erhält man unter Entwicklung von CO_2 ein Reaktionsprodukt, das beim Behandeln mit Wasser Benzaurin (Bd. VI, S. 1145) liefert (HOMOLKA, *B.* **18**, 988). Beim Vermischen äquimolekularer Mengen Phenylglyoxylsäure und Thiophenol entsteht α-Oxy-α-phenylmercapto-phenylessigsäure (S. 666) (BAUMANN, *B.* **18**, 891). Phenylglyoxylsäure gibt mit der äquimolekularen Menge Anilin in Äther phenylglyoxylsaures Anilin (Syst. No. 1598) (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 509); dieses Salz geht beim Kochen mit Benzol oder Chloroform, sowie bei der Einw. von Methylalkohol bei gewöhnlicher Temp. in das Anil der Phenylglyoxylsäure $C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1652) (SIM.), bei der Einw. von PCl_5 oder $POCl_3$ in äther. Suspension in Phenylglyoxylsäureanilid $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1652) (BECKMANN, KÖSTER, *A.* **274**, 12) über und gibt beim Erhitzen für sich unter Entwicklung von CO_2 Benzalanilin $C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604) (BECK., KÖST.; SIM.), das auch beim Erhitzen von Phenylglyoxylsäure mit überschüssigem Anilin erhalten wird (BOU., *Bl.* [3] **15**, 1020). Phenylglyoxylsäure gibt beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Leukomalachitgrün, Syst. No. 1791) (PETER, *B.* **18**, 539; HOMOLKA, *B.* **18**, 988). Gibt mit Phenylhydrazin in verd. salzsaurer Lösung das sehr schwer lösliche Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon (Syst. No. 2048) (Nachweis von Phenylglyoxylsäure) (ELBERS, *A.* **227**, 341). Fügt man zu einer Lösung von Phenylglyoxylsäure in thiophenhaltigem Benzol konz. Schwefelsäure, so nimmt das Gemisch bald eine tiefrote, später intensiv blauviolette Farbe an; auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit intensiv carmoisinroter Farbe in die Benzolschicht über (charakteristische Reaktion) (CLAI., *B.* **12**, 1505).

Phenylglyoxylsäure wird im Organismus des Hundes teilweise in l-Mandelsäure verwandelt (NEUBAUER, *C.* **1909** II, 50).

$NH_4C_8H_5O_3$. Blätter. Leicht löslich in Alkohol; färbt sich am Licht gelb (CLAI., *B.* **12**, 627). — $NaC_8H_5O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol (CLAI., *B.* **12**, 627). — $KC_8H_5O_3 + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol (CLAI., *B.* **12**, 627). — $Cu(C_8H_5O_3)_2$. Grüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich von 140° an; schmilzt bei 160—170° (CLAI., *B.* **12**, 628). — $AgC_8H_5O_3$. Tafeln oder Prismen (aus Wasser) (CLAI., *B.* **12**, 628). — $Ca(C_8H_5O_3)_2 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Wird langsam bei 100°, rasch bei 150—160° wasserfrei (CLAI., *B.* **12**, 628). — $Sr(C_8H_5O_3)_2 + H_2O$. Prismen oder Blättchen. Mäßig löslich in Wasser (CLAI., *B.* **12**, 628). — $Ba(C_8H_5O_3)_2$. Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem, unlöslich in Alkohol (CLAI., *B.* **12**, 628). — $Zn(C_8H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. In Wasser leicht löslich (CLAI., *B.* **12**, 628). — $Pb(C_8H_5O_3)_2$. Warzen (aus Wasser) (CLAI., *B.* **12**, 629).

Funktionelle Derivate der Phenylglyoxylsäure.

α-Imino-phenylessigsäure, Phenylglyoxylsäure-imid $C_8H_7O_2N = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) mit der theoretischen Menge $KMnO_4$ (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **52**, 36). — F: 59° (Zers.). Schwer löslich; löst sich in Alkalien mit roter Farbe. — Liefert mit Phenylhydrazin Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon (Syst. No. 2048).

Niedrigerschmelzende α-Oximino-phenylessigsäure, niedrigerschmelzende α-Isonitroso-phenylessigsäure, α-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims $C_8H_7O_3N =$

$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Phenylglyoxylsäure und Hydroxylamin in saurer, alkalischer oder neutraler Lösung bei 0° (HANTZSCH, *B.* **24**, 42). — Prismen (aus Äther). Schmilzt bei 127° unter völliger Zersetzung (HA.). Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger in $CHCl_3$ und noch weniger in Benzol (HA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,55\times10^{-2}$ (HA., MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 12). Liefert in wäßr. Lösung mit Kupfersulfat ein blaues neutrales Kupfersalz, mit Kupferacetat ein grünes basisches Kupfersalz (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1936). Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine starke rote Färbung (WIS., GR., *B.* **42**, 1935). — Sehr unbeständig; geht schon bei 12-stdg. Stehen mit Wasser in die β-Form über; rascher erfolgt diese Umwandlung durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol.-äther. Lösung oder durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Erhitzen der Lösung bis zum Auftreten einer schwachen Bräunung, langsam auch durch Alkalien (HA.). Gibt in äther. Lösung mit PCl_5 (HA.), sowie in trocknem Pyridin mit Benzolsulfonsäurechlorid bei 5—10° Benzonitril (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4306). Gibt mit Essigsäureanhydrid in der Kälte das Acetat der α-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims (HA.). Dieses Acetat entsteht auch bei der Einw. von Acetylchlorid (HA.).

Höherschmelzende α-Oximino-phenylessigsäure, höherschmelzende α-Isonitroso-phenylessigsäure, β-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims $C_8H_7O_3N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Phenylglyoxylsäure mit Hydroxylamin in alkalischer, saurer oder neutraler Lösung in der Wärme oder bei mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (HANTZSCH, *B.* **24**, 43; vgl. MÜLLER, *B.* **16**, 1619). Aus der α-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims (S. 655) durch 12-stdg. Stehenlassen mit Wasser, schneller in Gegenwart von etwas Salzsäure, langsamer in Gegenwart von Alkalien (HA.). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 145° unter Zersetzung (HA.). In Wasser, Äther und Chloroform schwerer löslich als die α-Form (HA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k: $1,8\times10^{-3}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 12). Elektrische Leitfähigkeit der Natriumverbindung $Na_2C_8H_5O_3N$ bei 0°: GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* **29**, 749. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine starke rote Färbung (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1935). — Wird von Sn + HCl zu α-Amino-phenylessigsäure reduziert (MÜ.). Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (HA.). Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure langsam, rasch beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in Benzonitril über (HA.). Dieses entsteht auch bei der Einw. von PCl_5 auf die äther. Lösung des Oxims (HA.), sowie von Benzolsulfonsäurechlorid auf die Pyridinlösung (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4306). Gibt in wasserfreiem Äther mit N_2O_4 unter Eiskühlung Diphenylfuroxan (Syst. No. 4629) (PONZIO, *G.* **39** I, 325). — Bei vorsichtigem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat der β-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims, gleichzeitig tritt ein teilweiser Zerfall des Oxims unter Entwicklung von CO_2 und Bildung von Benzonitril ein (HA.). Bei vorsichtigem Erwärmen mit einem Überschuß von Acetylchlorid entsteht das Acetat der α-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims (HA.). — $KC_8H_6O_3N + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (MÜ.). — $Cu(C_8H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus verd. wäßr. Lösungen des β-Oxims und Kupfersulfat (WIS., GR., *B.* **42**, 1937). Hellblaue Nadeln (aus Alkohol). Wird im Exsiccator oder beim Erwärmen violett unter Abgabe des Krystallwassers. Das wasserfreie Salz ist löslich in Alkohol und krystallisiert daraus wieder mit H_2O; sonst ist es unlöslich. — $CuC_8H_7O_4N = HO\cdot CuC_8H_6O_3N$. *B.* Aus dem β-Oxim und Kupferacetat in Wasser (WIS., GR., *B.* **42**, 1936). Grün, aus Alkohol oder Essigester durch Äther. — $AgC_8H_6O_3N$ (MÜ.). — $Ba(C_8H_6O_3N)_2 + 1^1/_2\,H_2O$. Nädelchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser (MÜ.).

Niedrigerschmelzende α-Acetyloximino-phenylessigsäure, Acetat der α-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der α-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims (S. 655) und Essigsäureanhydrid in der Kälte (HANTZSCH, *B.* **24**, 43). Bei vorsichtigem Versetzen der α-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims mit Acetylchlorid (HA.). Durch vorsichtiges Erwärmen der β-Form des Phenylglyoxylsäureoxims mit Acetylchlorid (HA.). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). Schmilzt bei 118—119° unter Zersetzung. — Wird von kochendem Essigsäureanhydrid nicht verändert. Läßt sich bei 0° durch Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonate zur α-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims verseifen.

Höherschmelzende α-Acetyloximino-phenylessigsäure, Acetat der β-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 1 Tl. der β-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* **24**, 45). — Tafeln. Schmilzt bei 124—125° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Äther. — Wird von Ammoniak und Natronlauge bei 0° unter Rückbildung der β-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims verseift. Wird durch Alkalicarbonat schon in der Kälte völlig in CO_2, Essigsäure und Benzonitril zerlegt. Kalte verd. Salzsäure regeneriert die β-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims.

α-Hydrazi-phenylessigsäure, Phenylhydrazimethylencarbonsäure $C_8H_8O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot C(CO_2H)\langle{}^{NH}_{NH}$ [1]) s. Syst. No. 3645.

Azin der Phenylglyoxylsäure, symm. Diphenyl-azimethylen-dicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot C(C_6H_5){:}N \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylglyoxylsäure in überschüssiger Natronlauge mit Hydrazinsulfat in der Wärme (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 17, 366). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O. Etwas löslich in warmem Wasser. — Verliert beim Erhitzen auf 150—180° Kohlensäure und geht in Benzaldazin (Bd. VII, S. 225) über.

Phenylglyoxylsäure-methylester $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt ein Gemisch von Benzoylcyanid und Methylalkohol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und fügt nach einigen Stunden Wasser hinzu (CLAISEN, *B.* **12**, 629). Aus Phenylglyoxylsäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (CL.). — Flüssig. Kp: 246—248°.

α-Oximino-phenylessigsäure-methylester, Phenylglyoxylsäuremethylester-oxim $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der β-Form des Phenylglyoxylsäure-oxims und überschüssigem Methyljodid (MÜLLER, *B.* **16**, 2987). — Nadeln (aus Wasser). F: 138—139°. Nicht destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien.

α-Methyloximino-phenylessigsäure-methylester, Phenylglyoxylsäuremethylester-oximmethyläther $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C({:}N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylglyoxylsäuremethylester-oxim (s. o.), Natriumäthylat und CH_3I (MÜLLER, *B.* **16**, 2987). — Krystalle (aus Äther). F: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Phenylglyoxylsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Phenylglyoxylsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Äthylalkohol am Rückflußkühler (SIMON, *A. ch.* [7] **9**, 529). Aus Phenylglyoxylsäure und Alkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (CLAISEN, *B.* **12**, 629). Man sättigt ein Gemisch von Benzoylcyanid und Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und fügt nach einigen Stunden Wasser hinzu (CLAI.). — Flüssig. Kp: 256—257° (CLAI.). Kp_{55}: 160°; Kp_{30}: 156° (SI.). Kp_{30-40}: 151—154° (CLAI., MORLAY, *B.* **11**, 1598); Kp_{26}: 151—152° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 135). $D^{17,5}$: 1,1210 (CLAI.); $D_4^{25,1}$: 1,1222 (BRÜHL). $n_\alpha^{25,1}$: 1,51373; $n_D^{25,1}$: 1,51904; $n_\gamma^{25,1}$: 1,54458 (BRÜHL). — Gibt beim Erwärmen mit PCl_5 Phenyldichloressigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 450) (CLAI.). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf die alkoh. Lösung des Phenylglyoxylsäureäthylesters unter Kühlung wurde das Hydrazinsalz der Phenylhydrazimethylencarbonsäure (Syst. No. 3645) [1]) erhalten, bei der Einw. von weniger als ein Mol.-Gew. Hydrazin wurde das Azin des Phenylglyoxylsäure-äthylesters (S. 658) erhalten (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 566). Anilin erzeugt in der Kälte das Anilinsalz der Phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1598) (SI., *A. ch.* [7] **9**, 531, 533, 536). Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von $AlCl_3$ zu 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-α-carbonsäure-äthylester (Syst. No. 1907) (HALLER, GUYOT, *C. r.* **144**, 949). Die Reaktion mit Methylmagnesiumjodid führt zu Atrolactinsäure-äthylester (S. 260) (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 556)

α-Oximino-phenylessigsäure-äthylester, Phenylglyoxylsäureäthylester-oxim $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Phenylessigester und Äthylnitrit in Gegenwart von Kaliumäthylat in Alkohol und viel Äther; man zersetzt das Salz durch Ansäuern (wozu bereits CO_2 genügt) in wäßr. Lösung unter Kühlung (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1934). Bei 24-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Phenylglyoxylsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $^1/_2$ Mol.-Gew. Soda in wäßrig-alkoholischer Lösung (GABRIEL, *B.* **16**, 519). — Nadeln (aus Wasser). F: 112—113° (GA.), 112° (W., GR.). Mäßig löslich in siedendem Wasser, leicht in $CHCl_3$, Äther, Eisessig, heißem Alkohol und Benzol, schwieriger in Schwefelkohlenstoff und Petroläther (GA.). — Zersetzt sich allmählich (W., GR.). Leicht verseifbar (W., GR.). — $KC_{10}H_{10}O_3N$. Gelbe Krystallaggregate. Ziemlich leicht löslich in Alkohol; verändert sich beim Umlösen aus Alkohol; wird durch Wasser zum Teil hydrolytisch gespalten (W., GR.).

Niedrigerschmelzender α-[4-Nitro-benzoyloximino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{17}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot C({:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus den Alkalisalzen

---

[1]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von FORSTER, ZIMMERLI (*Soc.* **97**, 2161 ff.), STAUDINGER und Mitarbeiter (*B.* **44**, 2198, 2203; **49**, 1964; *Helv. chim. Acta* **4**, 217, 228) und DARAPSKY (*J. pr.* [2] **96**, 258) ist die als Phenylhydrazimethylencarbonsäure aufgefaßte Verbindung als Phenylglyoxylsäure-hydrazon $C_6H_5 \cdot C({:}N \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ anzusehen.

des α-Oximino-phenylessigsäure-äthylesters und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther in der Wärme, neben seinem höherschmelzenden Stereoisomeren; man trennt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1935). — Prismen (aus Alkohol). F: 112—113°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Höherschmelzender α-[4-Nitro-benzoyloximino]-phenylessigsäure-äthylester $C_{17}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). F: 137—138°; ist dem Stereoisomeren im übrigen ziemlich ähnlich (WI., G., *B.* **42**, 1935).

α-Isonitro-phenylessigsäure-äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot C(:NO\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit Phenylnitroessigsäureäthylester, Bd. IX, S. 457.

Azin des Phenylglyoxylsäure-äthylesters, symm. Diphenyl-azimethylen-dicarbonsäure-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(C_6H_5):N\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylglyoxylsäure-äthylester und weniger als 1 Mol.-Gew. Hydrazin, gelöst im gleichen Gewicht Alkohol, unter guter Kühlung (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] **44**, 567). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, sehr leicht löslich in Äther.

Phenylglyoxylsäure-propylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylglyoxylsäure und Propylalkohol durch Chlorwasserstoff (CLAISEN, *B.* **12**, 629). Man sättigt ein Gemisch von Benzoylcyanid und Propylalkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte und fügt nach einigen Stunden Wasser hinzu (CL.). — Kp_{60}: 174°.

Phenylglyoxylsäure-isobutylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Propylester (s. o.). — Kp_{38}: 170—174° (CLAI., *B.* **12**, 629).

Phenylglyoxylsäure-d-amylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CH_3)\cdot C_2H_5$ (Ester des reinen linksdrehenden sek.-Butyl-carbinols, Bd. I, S. 386). *B.* Aus Phenylglyoxylsäure und linksdrehendem Amylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Mc KENZIE, MÜLLER, *Soc.* **95**, 546). — Öl. Kp_{16}: 163°. D_4^{19}: 1,050. $[\alpha]_D^{19}$: +4,1°. — Einw. von GRIGNARDschen Lösungen: Mc K., MÜ.

Phenylglyoxylsäure-isoamylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Phenylglyoxylsäure und Isoamylalkohol durch Chlorwasserstoff (CLAISEN, *B.* **12**, 629, 630). Man sättigt ein Gemisch von Benzoylcyanid und Isoamylalkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte und fügt nach einigen Stunden Wasser hinzu (CL.). — Kp_{10}: 179—182°.

Phenylglyoxylsäure-l-menthylester $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von Phenylglyoxylsäure mit l-Menthol unter Einleiten von Chlorwasserstoff (Mc KENZIE, *Soc.* **85**, 1254). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73—74°; ziemlich löslich in Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: —44,4° (in Alkohol; c = 4,7832) (Mc K., *Soc.* **85**, 1254). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Äther [dl-Mandelsäure]-l-menthylester (S. 203) neben wenig [Linksmandelsäure]-l-menthylester (S. 196) (Mc K., *Soc.* **85**, 1257; Mc K., HUMPHRIES, *Soc.* **95**, 1113). Über die Einw. von GRIGNARDschen Lösungen vgl.: Mc K., *Soc.* **85**, 1257; **89**, 370.

Phenylglyoxylsäure-d-bornylester $C_{18}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 78° (KIPPING, *P. Ch. S.* No. 230). — Bei folgeweiser Reduktion mit Natriumamalgam und Verseifung entsteht dl-Mandelsäure.

Phenylglyoxylsäure-l-bornylester $C_{18}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Phenylglyoxylsäure und l-Borneol beim Einleiten von Chlorwasserstoff bei 100° (Mc KENZIE, *Soc.* **89**, 374). — Prismen (aus Alkohol). F: 42—43°. $[\alpha]_D^{20}$: —26,6° (in Alkohol; c = 10,819). Leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Chloroform, Benzol und Petroläther. — Über die Einw. von GRIGNARDschen Lösungen vgl. Mc K.

Phenylglyoxylsäure-amid $C_8H_7O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst Benzoylcyanid in kalter, bei 0° gesättigter Salzsäure und fällt die Lösung mit Wasser (CLAISEN, *B.* **12**, 633; vgl. *B.* **10**, 1663). Durch Erhitzen von Phenylbromnitroacetamid (Bd. IX, S. 459) über seinen Schmelzpunkt (113°) (VAN PESKI, *B.* **42**, 2764). — Blättchen oder flache Prismen (aus Wasser). F: 90—91° (CL., *B.* **10**, 1664). Destilliert fast unzersetzt (CL., *B.* **12**, 633). Leicht löslich in Äther, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Wasser (CL., *B.* **10**, 1664). — Liefert in alkoh. Lösung mit $(NH_4)_2S$ Tetrabenzylpentasulfid-α.α'.α''.α'''-tetracarbonsäure-tetraamid (S. 213) (ULPIANI, CHIEFFI, *R. A. L.* [5] **15 II**, 514). Löst sich in kalten verd. Alkalien unverändert; aus dieser Lösung wird durch Einleiten von CO_2 oder durch Neutralisieren mit verd. Salzsäure das Hydrat des Phenylglyoxylsäure-amids (S. 659) durch Übersättigen mit verd. Salzsäure polymeres Phenylglyoxylsäure-amid (S. 659) gefällt (CL., *B.* **10**, 1665; *B.* **12**, 633). Wird beim Erwärmen mit Alkalien in Ammoniak und Phenylglyoxylsäure gespalten (CL., *B.* **10**, 1665).

Hydrat des Phenylglyoxylsäure-amids $C_8H_7O_2N + H_2O$; vielleicht α.α-Dioxyphenylessigsäure-amid $C_6H_5 \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (?). *B.* Das Phenylglyoxylsäureamid wird aus der Lösung in kaltem, stark verdünntem Alkali durch CO_2 als Hydrat gefällt (Cl., *B.* **12**, 633; vgl. Cl., *B.* **10**, 1665). Aus der alkal. Lösung des Phenylglyoxylsäureamids durch Eintropfen von Salzsäure bis zur Neutralisation (Cl., *B.* **12**, 634). — Krystalle (aus mäßig warmem Wasser). Schmilzt lufttrocken bei 64—65°; fast unlöslich in Äther und in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol (Cl., *B.* **12**, 633). Verliert das Wasser bei 50—60° (Cl., *B.* **12**, 634). Geht beim Umkrystallisieren aus kochendem Wasser oder aus kaltem absol. Alkohol in das wasserfreie Amid über (Cl., *B.* **12**, 634). Wird beim Erwärmen mit Alkalien in NH_3 und Phenylglyoxylsäure gespalten (Cl., *B.* **10**, 1666).

Polymeres Phenylglyoxylsäureamid $(C_8H_7O_2N)_2$ (?) = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N \cdot CO}{C_6H_5} > C < \genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O} > C < \genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot NH_2}{C_6H_5}$ (?). *B.* Beim Eintropfen der alkal. Lösung des Phenylglyoxylsäure-amids in überschüssige, verd. Salzsäure (Claisen, *B.* **12**, 634; vgl. Cl., *B.* **10**, 1665). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzoylcyanid mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, im geschlossenen Rohr auf 140° (Buchka, *B.* **20**, 397). — Prismen (aus Alkohol). F: 134—135° (Cl., *B.* **12**, 635). Fast unlöslich in Wasser, Äther, $CHCl_3$, Benzol (Cl., *B.* **10**, 1665). — Geht bei längerem Kochen mit Wasser oder bei kurzem Schmelzen in Phenylglyoxylsäure-amid über (Cl., *B.* **12**, 635). Wird die Lösung in Alkali mit CO_2 gesättigt, so fällt das Hydrat des Phenylglyoxylsäure-amids aus (Cl., *B.* **10**, 1665; **12**, 635). Zerfällt beim Kochen mit verd. Natronlauge in NH_3 und Phenylglyoxylsäure (Cl., *B.* **10**, 1666).

Phenylglyoxylsäure-methylamid $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 10,2 ccm Methylisocyanid (Bd. IV, S. 56) mit 27 g Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° und zerlegt das gebildete Produkt durch Wasser (Nef, *A* **280**, 292). — Prismen (aus Wasser). F: 74°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in kalter verd. Natronlauge.

Phenylglyoxylsäure-[α-methoxy-benzylamid] $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei ca. 5 Minuten langem Einleiten (unter Kühlung) von Chlor in die Lösung von 2 g 2.5-Diphenyl-oxazol (Syst. No. 4200) in 25 ccm Methylalkohol (Minovici, *B.* **29**, 2105). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 105°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform usw., unlöslich in Ligroin und Wasser.

Phenylglyoxylsäure-[α-äthoxy-benzylamid] $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung. — Nadeln. F: 116°; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin (Minovici, *B.* **29**, 2105).

N-Benzoyl-phenylglyoxylsäureamid, N-Phenylglyoxyl-benzamid $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen der auf 40° erwärmten Lösung von 4 g CrO_3 in 6 ccm Eisessig in die Lösung von 1 g 2.5-Diphenyl-oxazol (Syst. No. 4200) in 3 g Eisessig (E. Fischer, *B.* **29**, 209). Beim Sättigen der Lösung von 2.5-Diphenyl-oxazol in 15 Tln. Aceton oder Alkohol mit Chlor (Minovici, *B.* **29**, 2105). — Nadeln (aus Benzol). F: 146° (korr.) (E. F.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser; löslich in verd. Alkalien (E. F.). — Beim Kochen mit Alkalien entstehen Phenylglyoxylsäure, Benzoesäure und Ammoniak (E. F.).

N-Anisoyl-phenylglyoxylsäureamid, N-Phenylglyoxyl-anisamid $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor unter Kühlung in die Lösung von 2-[4-Methoxy-phenyl]-5-phenyl-oxazol (Syst. No. 4227) in Aceton (Minovici, *B.* **29**, 2105). — Prismen. F: 150°.

Phenylglyoxylsäure-nitril, Benzoylcyanid $C_8H_5ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$. *B.* s. S. 654 im Artikel Phenylglyoxylsäure. — *Darst.* Durch langsames Zufügen von Pyridin zur äther. Lösung von wasserfreier Blausäure und Benzoylchlorid (Claisen, *B.* **31**, 1024). — Tafelförmige Krystalle. F: 31° (Kolbe, Strecker, *A.* **90**, 63), 32—33° (Hübner, Buchka, *B.* **10**, 480), 32,5—34° (Clai., *B.* **10**, 430). Kp: 206—208° (Ko., St., *A.* **90**, 63), 207—210° (Nef, *A.* **287**, 306). — Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Benzaldehyd über (Ko., *A.* **98**, 346). Beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoylcyanid in konz. Schwefelsäure entstehen 3-Nitro-benzoesäure und geringe Mengen eines Produktes, das bei der Behandlung mit konz. Salzsäure sich darin größtenteils löst und etwas 3-Nitro-phenylglyoxylsäure-amid als unlöslichen Rückstand hinterläßt (Thomsen, *B.* **14**, 1186). Benzoylcyanid gibt mit alkal. Hydroxylaminlösung Dibenzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 303) (Müller, *B.* **16**, 1621). Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt (Ko., *A.* **90**, 63). Wird von rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur zunächst zu Phenylglyoxylsäure-amid (Clai., *B.* **10**, 1663; *B.* **12**, 633), bei längerer Einw. zu Phenylglyoxylsäure verseift (Clai., *B.* **10**, 430, 845). Benzoylcyanid gibt beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig im

geschlossenen Rohr auf 140° CO, CO_2, NH_3. Benzaldehyd, Benzoesäure, Phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäureamid, polymeres Phenylglyoxylsäureamid (S. 659) und eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_3N_2$, die sehr beständig ist und sich in Alkalien mit dunkelgelber Farbe löst (Hü., Bu., *B.* **10**, 479; **20**, 397). Liefert in äther. Lösung beim Einleiten von Bromwasserstoff Trisbenzoylcyanid $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C\cdot C:N\cdot OC\cdot C_6H_5$ / $N:C\cdot OC\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3237) (Nef; Diels, Stein, *B.* **40**, 1655). Liefert in absol.-äther. Lösung beim Eintragen von Natrium und Erwärmen auf dem Wasserbad Bisbenzoylcyanid $\frac{C_6H_5}{C:N}>C<\frac{O}{O}>C<\frac{C_6H_5}{CN}$ (Syst. No. 2935) (Wache, *J. pr.* [2] **39**, 260; Diels, Pillow, *B.* **41**, 1894). Benzoylcyanid wird durch Alkalien in Blausäure (resp. Ameisensäure und Ammoniak) und Benzoesäure zerlegt (Ko., *A.* **90**, 62). Zinkdiäthyl wirkt auf eine äther. Benzoylcyanidlösung lebhaft ein und erzeugt Äthyl-phenyl-keton (Bd. VII, S. 300), $Zn(CN)_2$, Benzoesäure und wenig Benzcyanidin (s. u.) (Frankland, Louis, *Soc.* **37**, 742).

Benzcyanidin $C_{24}H_{19}O_2N$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Benzoylcyanid in eine äther. Lösung von Zinkdiäthyl neben anderen Produkten (Frankland, Louis, *Soc.* **37**, 742). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° NH_4Cl und Benzoesäure.

α-Oximino-phenylessigsäure-nitril, Oxim des Phenylglyoxylsäure-nitrils, α-Isonitroso-benzylcyanid $C_8H_6ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. Zur Konfiguration vgl. Zimmermann, *J. pr.* [2] **66**, 361. — *B.* Bei 10-stdg. Stehen von ω.ω-Dibrom-acetophenon (Bd. VII, S. 286) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natron in verd. alkoh. Lösung bei 50—60°, neben dem bei 168° schmelzenden Phenylglyoxim (Bd. VII, S. 672) (Russanow, *B.* **24**, 3505). Beim Kochen des bei 168° schmelzenden Phenylglyoxims mit Sodalösung oder von Phenylfurazan $C_6H_5\cdot C$——CH / $N\cdot O\cdot N$ (Syst. No. 4492) mit Natronlauge oder Sodalösung (Ru.). Durch Einw. von salpetriger Säure auf eine gekühlte alkoholische Lösung von Benzylcyanid und Natriumäthylat (Meyer, *B.* **21**, 1314). Bei der Einw. von Isoamylnitrit (Frost, *A.* **250**, 163) oder Äthylnitrit (Zimmermann, *J. pr.* [2] **66**, 359) auf Benzylcyanid in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat. Durch Reduktion der Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils (Bd. IX, S. 457) in überschüssiger Natronlauge mit Zinkstaub unter Kühlung (W. Wislicenus, Endres, *B.* **35**, 1759). Beim Behandeln des Natriumsalzes des α.α-Diisonitramino-benzylcyanids (S. 661) mit Säure (W. Traube, *B.* **28**, 1797). Man kondensiert 4-Nitroso-diäthylanilin und Benzylcyanid in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge zum 4-Diäthylamino-phenylimid des Benzoylcyanids $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1773) und kocht dieses in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig Wasser (Ehrlich, Sachs, *B.* **32**, 2345; Sachs, *B.* **33**, 963). — Blättchen (aus Wasser). F: 129° (Me.). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (Me.). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe (Me.). — α-Oximino-phenylessigsäure-nitril wird in siedendem Äther durch PCl_5 in N-Phenyl-oxamid (Syst. No. 1618) übergeführt (Zi.). Andere Agenzien, die sonst zur Umlagerung von Oximen benutzt werden, sind hier wirkungslos (Zi.). α-Oximino-phenylessigsäure-nitril gibt in äther. Lösung bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus $HNO_3 + As_2O_3$) ein öliges Produkt, das beim Erwärmen in 4-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril übergeht (Zi.). Kocht man α-Oximino-phenylessigsäurenitril andauernd mit konz. Natronlauge, so wird beim Ansäuern der erhaltenen Lösung das bei 127° schmelzende Oxim der Phenylglyoxylsäure (S. 656) erhalten (Ru., *B.* **24**, 3505; vgl. Me., *B.* **21**, 1315). — $NaC_8H_5ON_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbliches Pulver (Fr.). — $NaC_8H_5ON_2 + 4H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (Zi., *J. pr.* [2] **66**, 360). — $KC_8H_5ON_2$. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol; zersetzt sich leicht (Fr.). — $Cu(C_8H_5ON_2)_2$. Blaugrüner, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (Fr.). — $AgC_8H_5ON_2$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser (Me.). — $Pb(C_8H_5ON_2)_2 + PbO$. Niederschlag (Fr.).

Verbindung $C_{15}H_{11}O_2N_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen der Natriumverbindung des α-Oximino-phenylessigsäure-nitrils mit $COCl_2$ in Ligroin im geschlossenen Rohr auf 100° (Zi., *J. pr.* [2] **66**, 367). — Blättchen (aus Benzol). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Methyloximino-phenylessigsäure-nitril $C_9H_8ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Entsteht in 2 Formen, wenn man das Silbersalz des α-Oximino-phenylessigsäure-nitrils in Äther mit Methyljodid auf dem Wasserbad erwärmt (Zimmermann, *J. pr.* [2] **66**, 364).

a) Niedrigschmelzende Form. Quadratische Tafeln. F: 32°. Sehr leicht löslich in kaltem Petroläther.

b) Hochschmelzende Form. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 131°. Unlöslich in kaltem Petroläther. — Gibt mit Chlorwasserstoff in Äther-Benzollösung salzsäurehaltige Krystalle.

α-Acetyloximino-phenylessigsäure-nitril $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von α-Oximino-phenylessigsäure-nitril mit Essigsäureanhydrid (RUSSANOW, *B.* **24**, 3506). — Blättchen. F: 68°. Sehr leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

α-Benzoyloximino-phenylessigsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Oximino-phenylessigsäure-nitrils und Benzoylchlorid in Benzol (ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **66**, 363). — Prismen (aus Benzol). F: 198°. Sehr leicht löslich in Pyridin, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

α-[Carbäthoxy-oximino]-phenylessigsäure-nitril $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Oximino-phenylessigsäure-nitrils und Chlorameisensäureester in Ligroin (ZI., *J. pr.* [2] **66**, 364). — Nadeln (aus Ligroin). F: 83°. Leicht löslich in Äther, Alkohol.

α-[Chlorformyl-oximino]-phenylessigsäure-nitril $C_9H_5O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot COCl) \cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Oximino-phenylessigsäure-nitrils und $COCl_2$ in Ligroin unter Ausschluß von Feuchtigkeit (ZI., *J. pr.* [2] **66**, 366). — Nadeln. F: 59°.

Carbonyl-bis-[α-oximino-phenylessigsäure-nitril] $C_{17}H_{10}O_3N_4 = [C_6H_5 \cdot C(CN):N \cdot O]_2CO$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Oximino-phenylessigsäure-nitrils und Phosgen in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit (ZI., *J. pr.* [2] **66**, 367). — Blättchen (aus Benzol). F: 190° (Zers.).

α-Isonitro-phenylessigsäure-nitril, Phenylcyanisonitromethan, Phenyl-cyan-aci-nitro-methan $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NO \cdot OH) \cdot CN$ ist desmotrop mit Phenylnitroacetonitril, Bd. IX, S. 457.

[Phenyl-aci-nitro-acetonitril]-methyläther, [Phenyl-cyan-aci-nitro-methan]-methyläther $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NO \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus dem trocknen Silbersalz des Phenylnitroacetonitrils (Bd. IX, S. 457) und überschüssigem Methyljodid bei mehrstündigem Stehen (HANTZSCH, *B.* **40**, 1541). — Nadeln von angenehmem Geruch. F: 38—39°. Mit Wasserdampf fast unzersetzt destillierbar. Wird von verd. Säuren und Alkalien kaum angegriffen.

α.α-Diisonitramino-phenylessigsäure-nitril, α.α-Diisonitramino-benzylcyanid $C_8H_7O_4N_5 = C_6H_5 \cdot C(N_2O_2H)_2 \cdot CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) durch Einw. von Stickoxyd in Gegenwart von Natriumäthylat (W. TRAUBE, *A.* **300**, 127). — Die Salze werden schon in der Kälte durch verd. Säuren unter Entwicklung brauner Dämpfe und Bildung von α-Oximino-phenylessigsäure-nitril (S. 660) zersetzt. — $BaC_8H_5O_4N_5$. Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser.

Phenylglyoxylhydroxamsäure $C_8H_7O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH):N \cdot OH$. *B.* Aus Phenylglyoxal (Bd. VII, S. 670) bei der Einw. von Benzolsulfhydroxamsäure (Syst. No. 1520) in alkal. Lösung (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** II, 364). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt gegen 128°. Sehr leicht veränderlich. Sehr wenig löslich in Benzol. Gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung. Kupferacetat gibt einen gelbgrünen Niederschlag.

Phenylglyoxylsäure-amidoxim $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$. *B.* Man läßt auf Benzoylchlorid wasserfreie Blausäure in Pyridin einwirken, führt das dabei erhaltene Bisbenzoylcyanid

$$O\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CN \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N:C \end{matrix}O$$

(Syst. No. 2935) in Methylalkohol durch methylalkoholisches Hydroxylamin unter starker Kühlung in das Amidoxim

$$O\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C(NH_2):N \cdot OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N:C \end{matrix}O$$

über und schüttelt dieses mit 5%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (DIELS, PILLOW, *B.* **41**, 1896, 1899, 1900). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt in Äther mit PCl_5 N-Benzoyl-harnstoff (Bd. IX, S. 215).

α-Oximino-phenylessigsäure-amidoxim, Oxim des Phenylglyoxylsäure-amidoxims $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$. *B.* Aus 2 g Phenylfuroxan $C_8H_6O_2N_2$ (Syst. No. 4625) in 50 ccm Äther mit 2 Mol.-Gew. eiskaltem verd. Ammoniak beim Schütteln (WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 61). — Blättchen (aus Chloroform + Essigester). Schmilzt bei 154° nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol, Chloroform, kaum löslich in Wasser und Gasolin. — Gibt mit $FeCl_3$ eine olivbraune Färbung.

Dibenzoat $C_{22}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Oximino-phenylessigsäure-amid-

oxim in verd. Ammoniak mit Benzoylchlorid und Soda (W., S., *A.* **358**, 62). — Blättchen (aus Alkohol). F: 175—176°.

Benzoylformhydroximsäurechlorid, Benzoylformylchloridoxim, ω-Chlor-ω-isonitroso-acetophenon $C_8H_6O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CCl:N\cdot OH$. *B.* Aus Acetophenon (Bd. VII, S. 271) mit Isoamylnitrit und rauchender Salzsäure unter Eiskühlung (CLAISEN, MANASSE, *A.* **274**, 96). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Isonitroso-acetophenon (Bd. VII, S. 671) in $CHCl_3$, bis die Abscheidung von Krystallen beginnt (CL., M., *A.* **274**, 97). Aus Isonitroso-acetophenon in wenig Äther mit der berechneten Menge Chlor in CCl_4 (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** II, 66). — Blättchen (aus Benzol), Prismen (aus Chloroform). F: 131—132° (CL., M.), 132° (P., CH.). Schwer löslich in Ligroin (CL., M.). — Beim Erhitzen mit Natronlauge wird Benzoesäure abgespalten (CL., M.). Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem $AgNO_2$ in äther. Lösung Dibenzoylfuroxan (Syst. No. 4641) (P., CH.).

Benzoylmethenyldioxytetrazotsäure $C_8H_6O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot NO)\cdot N:N\cdot OH$. *B.* Das Kalisalz entsteht beim Eintröpfeln von 12 g $KMnO_4$, gelöst in 200 ccm Wasser von 60°, in die auf 40° erwärmte Lösung von 20 g phenylglykolenyldioxytetrazotsaurem Kali (S. 209), in 300 ccm Wasser (LOSSEN, BOGDAHN, *A.* **297**, 378). — $KC_8H_5O_3N_4$. Nadeln. 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 17° 0,9 g. Schmeckt süß. Explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech und bei Berührung mit konz. Schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser entstehen Benzoesäure, Blausäure, Stickstoff und Stickoxyd. — $AgC_8H_5O_3N_4$. Niederschlag.

Dichlor-phenacylphosphinsäure $C_8H_7O_4Cl_2P = C_6H_5\cdot CO\cdot CCl_2\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Behandlung von Acetophenon mit PCl_5 in der Kälte und Aufgießen des Produktes auf so viel Eis, daß das Phosphoroxychlorid zersetzt wird (BÉHAL, *Bl.* [2] **50**, 632). — Nadeln (aus Wasser). F: 152—153°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. — Zerfällt bei der Destillation in ω.ω-Dichlor-acetophenon (Bd. VII, S. 282) und Phosphorsäure. Wird von rauchender Salpetersäure bei 180° kaum angegriffen.

Substitutionsprodukte der Phenylglyoxylsäure.

2-Chlor-phenylglyoxylsäure-nitril, 2-Chlor-benzoylcyanid $C_8H_4ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CN$. *B.* Man behandelt 2-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitril (s. u.) in Äther mit nitrosen Gasen (aus $HNO_3 + As_2O_3$) und zersetzt den öligen Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes durch Erwärmen (ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **66**, 383). — Tafeln. F: 35°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

2-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitril, Oxim des 2-Chlor-phenylglyoxylsäure-nitrils $C_8H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus 2-Chlor-benzylcyanid (Bd. IX, S. 448), alkoh. Natriumäthylat und Amylnitrit; man zerlegt mit verd. Säuren, wobei das Oxim zuerst als Öl fällt, das beim Schütteln rasch erstarrt (Z., *J. pr.* [2] **66**, 377). — Das aus alkalischer Lösung durch verd. Säuren gefällte Produkt schmilzt bei 70—88°; es verwandelt sich beim Liegen oder bei der Krystallisation aus Benzol oder Ligroin in Krystalle vom Schmelzpunkt 126°. — 2-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitril gibt in äther. Lösung bei der Einw. nitroser Gase (aus HNO_3 und As_2O_3) neben geringen Mengen einer bei 116° schmelzenden Verbindung ein öliges Produkt, das beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickoxyden in 2-Chlor-phenylglyoxylsäure-nitril übergeht. — $NaC_8H_4ON_2Cl + 4H_2O$. Sechseckige Tafeln (aus Wasser).

2-Chlor-α-methyloximino-phenylessigsäure-nitril $C_9H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen aus dem Silbersalz des 2-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitrils und CH_3I in äther. Suspension; man trennt durch Petroläther (Z., *J. pr.* [2] **66**, 379).

a) Hochschmelzende Form. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 89°. Unlöslich in Petroläther.

b) Niedrigschmelzende Form. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 37°. Löslich in Petroläther.

2-Chlor-α-benzoyloximino-phenylessigsäure-nitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitrils und Benzoylchlorid in Benzol (Z., *J. pr.* [2] **66**, 379). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 105°. In Benzol mäßig löslich, in Ligroin fast unlöslich.

4-Chlor-benzoylameisensäure, 4-Chlor-phenylglyoxylsäure $C_8H_5O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Chlor-ω-brom-acetophenon (Bd. VII, S. 285) durch $KMnO_4$ in alkal. Lösung (COLLET, *Bl.* [3] **21**, 69). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol

und Äther, löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und CS_2. — Gibt mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad 4-Chlor-benzoesäure.

4-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-amid, Oxim des 4-Chlor-phenylglyoxylsäure-amids $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht als Nebenprodukt der Darstellung des 4-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitrils (s. u.) (Z., *J. pr.* [2] **66**, 376). — Schmilzt bei 97°; der Schmelzpunkt steigt nach längerem Liegen auf 150°.

4-Chlor-phenylglyoxylsäure-nitril, 4-Chlor-benzoylcyanid $C_8H_4ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot CN$. *B.* Man behandelt 4-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitril (s. u.) in Äther mit nitrosen Gasen (aus $HNO_3 + As_2O_3$) und zersetzt den öligen Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes durch Erwärmen (Z., *J. pr.* [2] **66**, 383). — Fast farblose Blättchen. F: 40°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

4-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitril, Oxim des 4-Chlor-phenylglyoxylsäure-nitrils $C_8H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Chlor-benzylcyanid (Bd. IX, S. 448), Amylnitrit und Natriumäthylat (v. Walther, Wetzlich, *J. pr.* [2] **61**, 193; Zimmermann, *J. pr.* [2] **66**, 373). — Bildet, aus alkoh. Lösung durch verd. Säuren gefällt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 62°; beim Liegen oder bei der Krystallisation aus Ligroin erfolgt Umwandlung in gelblich-grüne Blättchen vom Schmelzpunkt 112° (Zi.). — 4-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitril gibt in äther. Lösung bei der Einw. nitroser Gase (aus $HNO_3 + As_2O_3$) neben geringen Mengen einer bei 134° schmelzenden Verbindung ein öliges Produkt, das beim Erwärmen unter Entwicklung von Stickoxyden in 4-Chlor-phenylglyoxylsäure-nitril übergeht (Zi.). — $NaC_8H_4ON_2Cl$. Gelbliche Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Zi.). — $NaC_8H_4ON_2Cl + 4H_2O$. Farblose prismatische Blättchen (Zi.). — Kupfersalz. Grün. Beständig (v. Wa., We.). — Silbersalz. Sehr unbeständig (v. Wa., We.).

4-Chlor-α-methyloximino-phenylessigsäure-nitril $C_9H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Entsteht in zwei isomeren Formen aus dem Silbersalz des 4-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitrils und CH_3I in äther. Suspension; man trennt durch Petroläther (Z., *J. pr.* [2] **66**, 375).

a) Hochschmelzende Form. Nädelchen (aus Benzol oder Ligroin). F: 120°. Unlöslich in Petroläther. — Addiert in Benzollösung HCl.

b) Niedrigschmelzende Form. Nädelchen (aus Petroläther). F: 68—69°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln.

4-Chlor-α-benzoyloximino-phenylessigsäure-nitril $C_{15}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Chlor-α-oximino-phenylessigsäure-nitrils und Benzoylchlorid in Benzol (Z., *J. pr.* [2] **66**, 374). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115° bis 116°. Leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Ligroin.

2-Brom-benzoylameisensäure, 2-Brom-phenylglyoxylsäure $C_8H_5O_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt 8,5 g des 2-Brom-phenylglyoxylsäure-amids (s. u.) mit 155 ccm Wasser, versetzt einer Lösung von 2,1 g KOH in 45 ccm Wasser und kocht $1^1/_2$ Stdn. (Russanow, *B.* **25**, 3298). — Schmilzt unscharf bei 93—103°.

2-Brom-α-oximino-phenylessigsäure, 2-Brom-phenylglyoxylsäure-oxim $C_8H_6O_3NBr = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 2-Brom-phenylglyoxylsäure in Soda und versetzt mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, das mit Soda neutralisiert ist (R., *B.* **25**, 3299). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Schäumen bei 162—164°. — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Salicylsäure.

2-Brom-phenylglyoxylsäure-amid $C_8H_6O_2NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem 2-Brom-phenylglyoxylsäure-nitril und konz. Salzsäure (R., *B.* **25**, 3298). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 136—137°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser und in Äther.

2-Brom-phenylglyoxylsäure-nitril, 2-Brom-benzoylcyanid $C_8H_4ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus 1 Tl. 2-Brom-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 348) und 0,8 Tln. getrocknetem Silbercyanid im geschlossenen Rohr bei 100° (R., *B.* **25**, 3298). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 62—64°.

4-Brom-benzoylameisensäure, 4-Brom-phenylglyoxylsäure $C_8H_5O_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4.ω-Dibrom-acetophenon (Bd. VII, S. 285) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (Collet, *Bl.* [3] **21**, 68). Aus dem 4-Brom-phenylglyoxylsäure-amid (S. 664) durch siedendes Wasser und etwas NaOH (Wislicenus, Elvert, *B.* **41**, 4133). Beim Erwärmen von 3 g 4-Brom-phenylglyoxylsäure-ureid (S. 664) mit 30 ccm $5^0/_0$iger Natronlauge (Rupe, *B.* **28**, 259). — Blättchen (aus Ligroin). F: 108° (R.). Löslich in Wasser, leicht in

Alkohol und Äther, schwer in Benzol, CS_2 (C.) und Ligroin (R.). Gibt mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine blutrote Färbung, die durch Wasser karmoisinrot wird und in die Benzolschicht übergeht (W., E.).

4-Brom-α-oximino-phenylessigsäure, 4-Brom-phenylglyoxylsäure-oxim $C_8H_6O_3NBr = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-α-oximino-phenylessigsäure-nitril durch Verseifen mit heißer verd. Natronlauge (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **41**, 4128). — Nadeln (aus Benzol + wenig absol. Alkohol). F: 162—163° (W., GRÜTZNER, *B.* **42**, 1938). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol (W., E.). Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine starke dunkelrote Färbung (W., G.).

4-Brom-α-oximino-phenylessigsäure-äthylester, 4-Brom-phenylglyoxylsäure-äthylester-oxim $C_{10}H_{10}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-phenylessigsäure-äthylester und Äthylnitrit in Gegenwart von Kaliumäthylat in Äther-Alkohol (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1937). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, mäßig in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

4-Brom-α-benzoyloximino-phenylessigsäure-äthylester $C_{17}H_{14}O_4NBr = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-α-oximino-phenylessigsäure-äthylester durch Erhitzen mit Benzoylchlorid und K_2CO_3 in Äther (WISLICENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1938). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90—91°.

4-Brom-phenylglyoxylsäure-amid $C_8H_6O_2NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-phenylglyoxylsäure-nitril bei längerem Stehen mit konz. Salzsäure (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **41**, 4132). — Blättchen (aus Benzol). F: 128—129°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

4-Brom-phenylglyoxylsäure-ureid $C_9H_7O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man läßt auf 2 g Phenylimidazolon $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C-NH \\ \| \\ HC-NH \end{matrix}\!\!>CO$ (Syst. No. 3568) 12 Stdn. Bromdämpfe einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Wasser (RUPE, *B.* **28**. 257). — Prismen (aus Wasser). F: 186,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalien und Soda. — Zerfällt mit Natriumamalgam bei 40° in Harnstoff und Mandelsäure. Gibt beim Kochen mit Natronlauge 4-Brom-phenylglyoxylsäure.

4-Brom-phenylglyoxylsäure-nitril, 4-Brom-benzoylcyanid $C_8H_4ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Brom-phenyl]-bromnitroacetonitril (Bd. IX, S. 459) auf dem Wasserbade (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **41**, 4132). — Fast farblose Prismen (aus Petroläther). F: 65—66°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln. — Gibt mit Phenylhydrazin in Äther 4-Brom-benzoesäure-phenylhydrazid und HCN.

4-Brom-α-oximino-phenylessigsäure-nitril, Oxim des 4-Brom-phenylglyoxylsäure-nitrils $C_8H_5ON_2Br = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von 4-Brom-benzylcyanid (Bd. IX, S. 451) und Isoamylnitrit mit einer Lösung von Natrium in Alkohol (FROST, *A.* **250**, 165). Aus der Natriumverbindung des [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitrils (Bd. IX, S. 458) durch Einw. von $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure bei ca. 0° (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **41**, 4127). — Nadeln (aus Benzol). F: 131—132° (F.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren (W., E.). Wird durch Kochen mit verd. Natronlauge zu 4-Brom-α-oximino-phenylessigsäure verseift (W., E.). — $NaC_8H_4ON_2Br$. Amorph (F.). — $Cu(C_8H_4ON_2Br)_2$. Amorpher grüner Niederschlag (F.). — $AgC_8H_4ON_2Br$. Amorpher hellgelber Niederschlag (F.).

4-Brom-α-isonitro-phenylessigsäure-nitril, [4-Brom-phenyl]-cyanisonitromethan, [4-Brom-phenyl]-cyan-aci-nitro-methan $C_8H_5O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot C(:NO\cdot OH)\cdot CN$ ist desmotrop mit [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitril, Bd. IX, S. 458.

[(4-Brom-phenyl)-aci-nitro-acetonitril]-methyläther, [(4-Brom-phenyl)-cyan-aci-nitro-methan]-methyläther $C_9H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot C(:NO\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von CH_3I auf das Silbersalz des [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitrils bei Zimmertemperatur (WISLICENUS, ELVERT, *B.* **41**, 4128). — Nadeln (aus Äther). F: 110°. Besitzt schwachen aromatischen Geruch. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

2-Nitro-benzoylameisensäure, 2-Nitro-phenylglyoxylsäure $C_8H_5O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* 2-Nitro-phenylglyoxylsäure-amid entsteht bei längerem Stehen von 2-Nitro-benzoylcyanid mit rauchender Salzsäure in der Kälte; man verseift mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (CLAISEN, SHADWELL, *B.* **12**, 353) und zerlegt das Kaliumsalz durch Salzsäure (CLAISEN, THOMPSON, *B.* **12**, 1945 Anm.). — Wasserhaltige Prismen (aus Wasser); schmilzt wasserhaltig bei 46—47°; wird bei längerem Stehen über Schwefelsäure wasserfrei; schmilzt wasserfrei bei 122—123° (Zers.); löst sich in jedem Verhältnis in warmem Wasser (CL., TH.). — Gebt beim Behandeln mit Ferrosulfat und Natronlauge in Isatin (Syst. No. 3206) über (CL., SH.).

2-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure, 2-Nitro-phenylglyoxylsäure-oxim $C_8H_6O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylglyoxylsäure, 3 Mol.-Gew. salzsauren Hydroxylamins und 6 Mol.-Gew. KOH in Wasser (V. MEYER, *B.* **26**, 1252). Aus 2-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-äthylester mit 10%iger Natronlauge (BORSCHE, *B.* **42**, 3600). — Bräunlichgelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 87—88° (B.). Geht beim Erwärmen mit Lösungsmitteln leicht in 2-Nitro-benzonitril über (V. M.; B.). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Salicylsäure und beim Kochen mit Soda Salicylsäurenitril (V. M.).

2-Nitro-phenylglyoxylsäure-äthylester $C_{10}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylglyoxylsäure und Alkohol durch Chlorwasserstoff (GABRIEL, *B.* **16**, 519). — Öl, das bald zu weißen Krystallen erstarrt.

2-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-äthylester, 2-Nitro-phenylglyoxylsäure-äthylester-oxim $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 455) mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat in absol. Alkohol (BORSCHE, *B.* **42**, 3599). Aus 2-Nitro-phenylglyoxylsäure-äthylester und Hydroxylamin (GABRIEL, *B.* **16**, 520). Durch Eintragen von 2-Nitro-4-amino-phenylessigsäure-äthylester (Syst. No. 1905) in ein erhitztes Gemisch von 1 Tl. konz. Salzsäure und 5 Tln. einer alkoh. Lösung von Äthylnitrit (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 826). — Nadeln (aus siedendem Wasser), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 163° (G., M.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und CS_2 (G., M.). Ziemlich löslich in konz. Ammoniak, wenig in verd. Ammoniak, leicht in Kalilauge (G.). Die Lösung in Kalilauge gibt mit $AgNO_3$ einen grünlich gelben, amorphen Niederschlag $AgC_{10}H_9O_5N_2$ (G., M.). — Zerfällt mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 160° in CO_2, NH_3, Äthylchlorid und 2-Nitro-benzoesäure (G., M.).

2-Nitro-phenylglyoxylsäure-amid $C_8H_6O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem 2-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril beim Stehen mit rauchender Salzsäure (CLAISEN, SHADWELL, *B.* **12**, 352). — Prismen (aus Wasser). F: 199° (FEHRLIN, *B.* **23**, 1577). Wenig löslich in Äther, Alkohol und kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser (CL., SH.).

2-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril, 2-Nitro-benzoylcyanid $C_8H_4O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$. *B.* Man erhitzt 2-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 373) mit AgCN 24 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° (CLAISEN, SHADWELL, *B.* **12**, 351; FEHRLIN, *B.* **23**, 1577). — Prismen (aus Petroläther). F: 54° (CL., SH.).

3-Nitro-benzoylameisensäure, 3-Nitro-phenylglyoxylsäure $C_8H_5O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-phenylglyoxylsäure-amid (s. u.) mit verd. Kalilauge (CLAISEN, THOMPSON, *B.* **12**, 1945). — Prismen. F: 77—78°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (CL., TH.). Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion wie Phenylglyoxylsäure (S. 655) (CL., TH.). — Liefert mit Ferrosulfat und konz. Kalilauge m-Azophenylglyoxylsäure $HO_2C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2146) (TH., *B.* **16**, 1308). — Die Säure und ihre Salze schmecken stark bitter (CL., TH.). — Kaliumsalz. Prismen (aus Alkohol) (CL., TH.). — $AgC_8H_4O_5N$. Warzen (aus heißem Wasser) (CL., TH.). — $Ba(C_8H_4O_5N)_2 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (CL., TH.).

3-Nitro-phenylglyoxylsäure-äthylester $C_{10}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben beträchtlichen Mengen 3-Nitro-phenylglyoxylsäure-amid durch Sättigen einer stark abgekühlten alkoh. Lösung des 3-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitrils mit Chlorwasserstoff (CLAISEN, THOMPSON, *B.* **12**, 1946). — Dickes Öl. Erstarrt langsam im Exsiccator.

3-Nitro-phenylglyoxylsäure-amid $C_8H_6O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben viel 3-Nitro-benzoesäure beim Eintragen eines Gemisches aus gleichen Theilen Phenylglyoxylsäureamid und KNO_3 in 10 Tle. auf —10° abgekühlte konz. Schwefelsäure (THOMPSON, *B.* **14**, 1187). Durch Stehenlassen von 3-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril mit höchst konz. Salzsäure (CLAISEN, THOMPSON, *B.* **12**, 1944). — Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *J.* **1881**, 796; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 566). F: 151—152° (TH.). Kaum löslich in kaltem Wasser, mäßig in Äther, leichter in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und siedendem Wasser; löst sich in verd. Kalilauge und wird aus der Lösung durch CO_2 gefällt (CL., TH.).

3-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril, 3-Nitro-benzoylcyanid $C_8H_4O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CN$. *B.* Durch Destillation von 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) über Silbercyanid (CLAISEN, THOMPSON, *B.* **12**, 1943). In kleiner Menge, neben viel 3-Nitro-benzoesäure, beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoylcyanid in konz. Schwefelsäure (THOMPSON, *B.* **14**, 1186). — Hellgelbes Öl. $Kp_{142-147}$: 230—231,5° (CL., TH.). Schwerer als Wasser und darin unlöslich; mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol (CL., TH.). — Löst sich in konz. Kalilauge unter Bildung von 3-Nitro-benzoesäure und KCN (CL., TH.). Löst sich in rauchender Salzsäure unter Bildung von 3-Nitro-phenylglyoxylsäure-amid und etwas 3-Nitro-benzoesäure (CL., TH.). Sättigt man eine alkoh. Lösung des Nitrils mit HCl

und läßt die Lösung einige Zeit stehen, so erhält man 3-Nitro-phenylglyoxylsäure-äthylester neben viel 3-Nitro-phenylglyoxylsäure-amid (CL., TH.).

4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure, 4-Nitro-phenylglyoxylsäure-oxim $C_8H_6O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-äthylester mit $10^0/_0$iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (BORSCHE, *B.* **42**, 3597). — Nädelchen (aus Wasser). F: 160—161° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder in wäßr. Lösung beim Sieden 4-Nitro-benzonitril und CO_2.

4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-äthylester, 4-Nitro-phenylglyoxylsäure-äthylester-oxim $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 456) in Alkohol mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat (BORSCHE, *B.* **42**, 3597). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181—182° (Zers.). — Wird durch $10^0/_0$ige Natronlauge verseift unter Bildung von 4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure.

4-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril, 4-Nitro-benzoylcyanid $C_8H_4O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 394) und Silbercyanid bei der Destillation (HAUSKNECHT, *B.* **22**, 328). Man behandelt α-Oximino-phenylessigsäure-nitril oder 4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-nitril in Äther mit nitrosen Gasen (aus $HNO_3 + As_2O_3$) und zersetzt das ölige Reaktionsprodukt durch Erwärmen (ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **66**, 382). — Gelbe Blättchen. F: 116,5°; leicht löslich in Äther und heißem Benzol (ZI.). — Beim Erhitzen mit Wasser und Alkohol bildet sich Blausäure und 4-Nitro-benzoesäure bezw. deren Ester (ZI.).

4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-nitril, Oxim des 4-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitrils $C_8H_5O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456), alkoh. Natriumäthylat und Amylnitrit; man scheidet von einem grünen Nebenprodukt durch Lösen in heißem Wasser und partielles Fällen mit $AgNO_3$ (ZI., *J. pr.* [2] **66**, 369). — Bildet, aus alkal. Lösung durch verd. Säuren gefällt, gelbliche Nadeln vom F: 95°; beim Liegen erfolgt Umwandlung in die stabile Form vom F: 164—165°. Löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. — Läßt sich nicht nach BECKMANN umlagern. Gibt in äther. Lösung bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus $HNO_3 + As_2O_3$) ein Öl, das beim Erwärmen unter Entwicklung von Stickoxyden in 4-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril übergeht. — $NaC_8H_4O_3N_3$. Gelbe Blättchen oder rötlich-gelbe Nadeln (aus Wasser).

4-Nitro-α-methyloximino-phenylessigsäure-nitril $C_9H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-nitrils durch CH_3I in Äther (ZI., *J. pr.* [2] **66**, 372). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt als Rohprodukt bei 113°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 134—135°.

4-Nitro-α-benzoyloximino-phenylessigsäure-nitril $C_{15}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NO\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Nitro-α-oximino-phenylessigsäure-nitrils und Benzoylchlorid in Äther (ZI., *J. pr.* [2] **66**, 372). — Gelbliche Nädelchen. F: 154°. Schwer löslich in heißem Benzol und kaltem Alkohol.

Derivate von Schwefelanalogen der Phenylglyoxylsäure.

α-Oxy-α-phenylmercapto-phenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_3S = C_6H_5\cdot C(OH)(S\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen äquimolekularer Mengen Phenylglyoxylsäure und Thiophenol (BAUMANN, *B.* **18**, 891). — Krystallpulver. F: 68,5°. Löst sich unzersetzt in kalter Natronlauge. — Wird von trocknem Chlorwasserstoff in Phenylglyoxylsäure und α.α-Bis-phenylmercapto-phenylessigsäure (s. u.) übergeführt.

α.α-Bis-phenylmercapto-phenylessigsäure, Benzoylameisensäure-diphenylmercaptol, Phenylglyoxylsäure-diphenylmercaptol $C_{20}H_{16}O_2S_2 = C_6H_5\cdot C(S\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Oxy-α-phenylmercapto-phenylessigsäure und trocknem Chlorwasserstoff (BAUMANN, *B.* **18**, 891; ESCALES, B., *B.* **19**, 1789). — Krystallisiert aus Benzol mit $^1/_2$ Mol. Benzol in Prismen, die bei 100° das Benzol verlieren, dann bei 143° schmelzen (E., B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin (E., B.). Beständig gegen Alkalien und Säuren (E., B.). — $KC_{20}H_{15}O_2S_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krusten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge (E., B.).

2. ***2^1-Oxo-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(2), o-Phthalaldehydsäure, Phthalaldehydsäure*** bezw. ***3-Oxy-phthalid*** $C_8H_6O_3$, s. nebenst. Formeln. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 5 g $2^1.2^1$-Dichlor-o-tolunitril (Bd. IX, S. 469) mit 15 ccm rauchender Salzsäure auf 170° (GABRIEL, WEISE, *B.* **20**, 3197). Beim Kochen von 2 g $2^1.2^1$-Dichlor-o-tolunitril mit 4 g $AgNO_3$ und 50 ccm Wasser (DROBY, *B.* **24**, 2571). Bei 12-stdg. Kochen

[Formeln: C_6H_4 mit CHO und CO_2H bezw. C_6H_4 mit CH(OH) und CO, >O]

von exo-Pentachlor-o-xylol (Bd. V, S. 365) mit 150—200 Tln. Wasser (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 29). Bei der Oxydation von Zimtsäure-o-carbonsäure (Bd. IX, S. 898) durch alkalische $KMnO_4$-Lösung (EHRLICH, *M.* **10**, 575). Beim Erhitzen von Phthalonsäure (S. 857) auf 180°, neben anderen Produkten (GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 370). Man löst 10 g wasserfreis Phthalonsäure in Sodalösung, die 5,5 g Na_2CO_3 enthält, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in 40—50 ccm einer 60° warmen 40%igen $NaHSO_3$-Lösung, dampft nochmals zur Trockne, säuert an und äthert aus (GR., TR., *B.* **31**, 375; WEGSCHEIDER, BONDI, *M.* **26**, 1055). Beim Erwärmen von 1 Tl. 3-Brom-phthalid $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr}{CO}{>}O$ (Syst. No. 2463) mit 5 Tln. Wasser, neben Diphthalidyläther $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH—O—HC}{CO\;\;>O\;\;O<\;\;OC}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 2510) (RACINE, *A.* **239**, 81). — Viereckige Blättchen (aus Wasser). Monoklin (SORET, *Arch. Sciences physiques nat., Genève* [3] **16**, 464; *Z. Kr.* **14**, 414; *J.* **1886**, 1453). F: 97° (RAC.), 97,2° (CO., GAU.), 98—99° (EH.). D: 1,404 (CO., GAU.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (RAC.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,6 \times 10^{-5}$ (WEGSCHEIDER, *M.* **26**, 1233). — Phthalaldehydsäure gebt bei 170—180° langsam, bei 240—250° rasch und fast quantitativ in Diphthalidyläther über (GR., STABIL, *B.* **31**, 371 Anm. 1). Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Phthalsäure oxydiert (CO., GAU.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (RAC.; EH.). Bei der Einw. verd. wäßr. Kalilauge auf Phthalaldehydsäure bei 40° entstehen Phthalsäure und Phthalid (HAMBURGER, *M.* **19**, 430). Bei der Nitrierung mit KNO_3 und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur entsteht 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure (S. 670) und 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure (S. 670) (WEGSCHEIDER, KUŠY v. DÚBRAV, *M.* **24**, 811). Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lösung der Phthalaldehydsäure entsteht Hydrobenzamid-tricarbonsäure-(2.2′.2″) (S. 669) (RAC., *A.* **239**, 88). Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 160° entstehen Bis-[oxodihydroisoindolyliden] (Syst. No. 3599)

$$\text{I.}\quad C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{CO}{>}NH\quad HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{OC}{>}C_6H_4 \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}{>}NH\quad HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{HC}{OC}{>}C_6H_4$$

(Formel I) und Bis-[oxodihydroisoindolyl] (Syst. No. 3596) (Formel II) (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* **26**, 536, 539). Phthalaldehydsäure gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in kalter wäßr. Lösung Benzaldoxim-carbonsäure-(2) (S. 669) (RAC., *A.* **239**, 85), in kalter alkoh. Lösung das Anhydrid $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=N}{CO-O}$ (Syst. No. 4279) (ALLENDORFF, *B.* **24**, 2347); beim Kochen der alkoh. Lösung mit Hydroxylamin entsteht Phthalimid (ALLENDORFF, *B.* **24**, 2348). Phthalaldehydsäure liefert mit Hydrazinacetat in der Kälte das Azin der Phthalaldehydsäure (S. 669) (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* **26**, 535), in der Hitze Phthalazon $C_8H_6ON_2$ (Syst. No. 3568) (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 523; LIE., BIST.). Phthalaldehydsäure gibt beim Kochen mit Methylalkohol den Pseudoester $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot CH_3)}{CO}{>}O$ (Syst. No. 2510), beim Kochen mit Methylalkohol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure den normalen Ester $C_6H_4(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (S. 669) (H. MEYER, *M.* **25**, 497). Gibt beim Kochen mit Äthylalkohol allein (RAC., *A.* **239**, 89) oder mit Äthylalkohol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure den Pseudoester $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot C_2H_5)}{CO}{>}O$ (Syst. No. 2510) (H. MEYER, *M.* **25**, 498). Kondensiert sich mit Phenol in Gegenwart 73%iger Schwefelsäure bei niedriger Temperatur zu 3-[4-Oxy-phenyl]-phthalid $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot C_6H_4\cdot OH}{CO}{>}O$ (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* **27**, 2632; BIST., YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2791). Analoge Kondensationsprodukte liefert Phthalaldehydsäure mit m-Kresol, Resorcin, Orcin, Pyrogallol, α- und β-Naphthol (BIST., OEH.; BIST., Y. DE SCH.). Durch Kondensation von Phthalaldehydsäure mit Aceton in alkalischer Lösung und Ansäuern werden Phthalidylaceton $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3}{CO}{>}O$ (Syst. No. 2479) und Diphthalidylaceton $\left[C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CH_2-}{CO}{>}O\right]_2CO$ (Syst. No. 2788) erhalten (HAMB.). Die Reaktion mit Diäthylketon führt je nach den Mengenverhältnissen zu der Verbindung $C_{45}H_{40}O_{10}$ (S. 668) oder zu Äthyl-[α-phthalidyl-äthyl]-keton $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot C_2H_5}{>}O$ (Syst. No. 2479) (MORGENSTERN, *M.* **30**, 691). Mit Acetophenon wird 3-Phenacyl-phthalid erhalten (Syst. No. 2483) (HAMB.). Das durch Kondensation von Phthalaldehydsäure mit

Cyclohexanon in Gegenwart von Natronlauge und Ansäuern erhaltene Produkt liefert bei mehrstündigem Erwärmen mit Wasser die Verbindung $C_{44}H_{34}O_9$ (s. u.) und 1.3-Diphthalidyl-cyclohexanon-(2) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}>O$ $\cdot$ HC $<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}$ ... $\genfrac{}{}{0pt}{}{HC}{OC}>C_6H_4$ (Syst. No. 2789) (MORGENSTERN, *M.* **30**, 688). Beim Erhitzen von Phthalaldehydsäure mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf ca. 200° entsteht 3-Acetoxy-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}{CO}>O$ (Syst. No. 2510) (RAC., *A.* **239**, 84; *C. r.* **106**, 949). Phthalaldehydsäure gibt mit Anilin in alkoh. Lösung das Anil der Phthalaldehydsäure $C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1652) (RAC., *A.* **239**, 89). Reagiert mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung unter Bildung von 2-[2-Carboxy-phenyl]-benzimidazol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3650) (BIST., *B.* **23**, 1044). Analoge Verbindungen erhält man mit o-Toluylendiamin und anderen o-Diaminen (BIST., *B.* **23**, 1043). Phthalaldehydsäure kondensiert sich mit Anthranilsäure (Syst. No. 1889) oberhalb 200° zu der Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=\!=N}{CO\cdot O\cdot OC}>C_6H_4$ (Syst. No. 4298) (SPALLINO, *G.* **37** II, 154). Gibt mit N-Phenyl-hydroxylamin in absolut-alkoholischer Lösung beim Aufkochen N-Phenyl-phthalaldehydsäureisoxim $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4307) (BIST., HERBST, *B.* **34**, 1019). Gibt in wäßr. Lösung mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin Phenylphthalazon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:N}{CO\cdot N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3568) (RAC., *A.* **239**, 86). Beim Erhitzen von Phthalaldehydsäure mit 3-Brom-phthalid entsteht die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}>O$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-}{}$ $O<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}>C_6H_4$ (RAC., *A.* **239**, 90). Die Reaktion zwischen Phthalaldehydsäure und Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu 3-Methyl-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)}{CO}>O$ (Syst. No. 2463) (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, *B.* **38**, 3982); analoge Verbindungen werden mit Äthylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumjodid erhalten (MER., SIM., *B.* **41**, 982).

$AgC_8H_5O_3$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (RAC., *A.* **239**, 82). — $Ca(C_8H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Monoklin prismatisch (SORET, *Arch. Sciences physiques nat., Genève* [3] **16**, 464; *Z. Kr.* **14**, 414; *J.* **1886**, 1453; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 717). Leicht löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser (RAC., *A.* **239**, 82).

Verbindung $C_{45}H_{40}O_{10}$. *B.* Man erwärmt 20 g Phthalaldehydsäure in 800 g Wasser und 25 g NaOH mit 6 g Diäthylketon, säuert an und löst das Reaktionsprodukt in siedendem Benzol (MORGENSTERN, *M.* **30**, 692). — Krystalle (aus Benzol). F: 205—207°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Verbindung $C_{44}H_{34}O_9$. *B.* Aus Phthalaldehydsäure mit Cyclohexanon und Natronlauge neben 1.3-Diphthalidyl-cyclohexanon-(2) (MORGENSTERN, *M.* **30**, 690). — Weißes amorphes Pulver. Unlöslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, CCl_4, Essigester und Eisessig. — Wird am Licht allmählich rotbraun. Addiert Brom.

2-Iminomethyl-benzoesäure, Phthalaldehydsäure-imid bezw. **3-Amino-phthalid** $C_8H_7O_2N = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:NH}{CO_2H}$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NH_2)}{CO}>O$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Lösung von 3-Brom-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr}{CO}>O$ in Äther oder Benzol (RACINE, *A.* **239**, 91). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (Zers.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und Alkalien.

2-[Aminoformylimino-methyl]-benzoesäure, 2-[Carbaminylimino-methyl]-benzoesäure $C_9H_8O_3N_2 = C_6H_4(CH:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von Phthalaldehydsäure und Harnstoff (RACINE, *C. r.* **106**, 948). — Nadeln. Schmilzt bei 240° unter Abgabe von NH_3. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in heißem Wasser. — Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht Benzaldoxim-carbonsäure-(2).

Hydrobenzamid-tricarbonsäure-(2.2'.2'') $C_{24}H_{18}O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH[N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoh. Lösung von Phthalaldehydsäure;

wenn die Lösung schwach alkalisch geworden ist, fällt man sie durch Wasser (RACINE, *A.* **239**, 88). — Nadeln. F: 187°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. — Löst sich beim Erwärmen mit Alkalien unter Entwicklung von NH_3.

2-Oximinomethyl-benzoesäure, Phthalaldehydsäure-oxim, Benzaldoxim-carbonsäure-(2) $C_8H_7O_3N = C_6H_4(CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von Phthalaldehydsäure und salzsaurem Hydroxylamin (RACINE, *A.* **239**, 85). — Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich gut in Alkohol. — Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 120° unter Bildung von Phthalimid. — $AgC_8H_6O_3N$. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $Ca(C_8H_6O_3N)_2$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

2-[Nitro-amino-methyl]-benzoesäure $C_8H_8O_4N_2 = C_6H_4[CH(NO_2)\cdot NH_2]\cdot CO_2H$. Über eine Verbindung, welcher vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei Nitrophthalimidin, Syst. No. 3183.

Jodmethylat des Phthalaldehydsäure-hydrazons $C_9H_{11}O_2N_2I = C_6H_4(CH:N\cdot NH_2)\cdot CO_2H + CH_3I$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben Methylphthalazon $C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\ CO-N\cdot CH_3\end{matrix}$ bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 4,4 g Phthalazon (Syst. No. 3568) in 7,5 ccm 4n-Natronlauge und 30 ccm Methylalkohol mit 6 g CH_3I; man zerlegt es durch Salzsäure (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 707). — Nadeln oder Rhomben (aus Wasser). Schmilzt bei 179—180° unter Zerfall in Phthalazon, CH_3I und H_2O.

Jodäthylat des Phtalhaldehydsäure-hydrazons $C_{10}H_{13}O_2N_2I = C_6H_4(CH:N\cdot NH_2)\cdot CO_2H + C_2H_5I$. *B.* Bei der Äthylierung des Phthalazons, neben Äthylphthalazon (PAUL, *B.* **32**, 2020). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 170° unter Abspaltung von Äthyljodid und Wasser und Übergang in Phthalazon.

Phthalaldehydsäure-benzoylhydrazon $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4(CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalaldehydsäure und Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) in absol.-alkoh. Lösung beim Kochen (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**, 1017). — Prismen oder Täfelchen (aus absol. Alkohol). F: 189° (Zers.). Ziemlich löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

Phthalaldehydsäure-semicarbazon $C_9H_9O_3N_3 = C_6H_4(CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalaldehydsäure in Eisessig und Semicarbazidlösung (LIEBERMANN, *B.* **29**, 179). — Nadeln. F: 202°. Sehr wenig löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in Äther. — Geht bei längerem Kochen mit Eisessig in Phthalazon (Syst. No. 3568) über.

Phthalaldehydsäure-[2-oxymethyl-benzoylhydrazon] $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxymethyl-benzoylhydrazin (S. 218) und Phthalaldehydsäure (WEDEL, *B.* **33**, 770). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°. Löslich in kalter verd. Sodalösung.

Phthalaldehydsäure-[2-oxy-diphenylacetylhydrazon] $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4[CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH]\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-diphenylessigsäure-hydrazid (S. 341) und Phthalaldehydsäure beim Schütteln in wäßr. Lösung (W., *B.* **33**, 768). — Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 145°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Äther und Benzol.

Azin der Phthalaldehydsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der kalten gesättigten wäßr. Lösungen von 2 Mol.-Gew. Phthalaldehydsäure und 1 Mol.-Gew. Hydrazinacetat (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* **26**, 535). — Nadeln. F: 211°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Reduziert FEHLINGsche Lösung auch in der Hitze nicht. Geht beim Kochen mit Wasser in Phthalazon (Syst. No. 3568) über. — $Ag_2C_{16}H_{10}O_4N_2$. Niederschlag.

Anhydrid $C_{16}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\cdot N:HC\\ CO—O—OC\end{matrix}>C_6H_4$ s. Syst. No. 4570.

Phthalaldehydsäure-methylester $C_9H_8O_3 = C_6H_4(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Phthalaldehydsäure mit Thionylchlorid und läßt auf das Reaktionsprodukt Methylalkohol einwirken (MEYER, *M.* **25**, 496). Aus Phthalaldehydsäure beim Erhitzen mit Methylalkohol in Gegenwart von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (M.). — Farbloses, fast geruchloses Öl. Kp: 220—222°.

Pseudomethylester der Phthalaldehydsäure, 3-Methoxy-phthalid $C_9H_8O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(O\cdot CH_3)\\ CO\end{matrix}>O$ s. Syst. No. 2510.

Phthalaldehydsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_4(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt Phthalaldehydsäure mit Thionylchlorid und läßt auf das Reaktionsprodukt Alkohol einwirken (MEYER, *M.* **25**, 497). — Farbloses, nahezu geruchloses Öl. Kp: 240—243° (schwache

Zersetzung). — Ist gegen siedendes Wasser viel beständiger als der Pseudoäthylester der Phthalaldehydsäure und gibt auch bei längerem Kochen mit Wasser nur geringe Menge Phthalaldehydsäure neben etwas Harz.

Pseudoäthylester der Phthalaldehydsäure, 3-Äthoxy-phthalid $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_4{<}^{CH(O\cdot C_2H_5)}_{CO}{>}O$ s. Syst. No. 2510.

3-Acetoxy-phthalid $C_{10}H_8O_4 = C_6H_4{<}^{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{CO}{>}O$ s. Syst. No. 2510.

Diphthalidyläther $C_{16}H_{10}O_5 = \left[C_6H_4{<}^{CH}_{CO}{>}O\right]_2 O$ s. Syst. No. 2510.

3-Nitro-2-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_5N = O_2N\cdot C_6H_3(CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Neben der vorwiegend entstehenden 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure und anderen Produkten bei der Nitrierung von 10 g Phthalaldehydsäure in 120 g konz. Schwefelsäure mit einer Lösung von 7,5 g Kaliumnitrat in 22,5 g konz. Schwefelsäure (Wegscheider, Kušy v. Dúbrav, *M.* **24**, 811, 820). — Krystallisiert aus Wasser mit Krystallwasser; die wasserhaltigen Krystalle schmelzen unscharf zwischen 80° und 120° und geben beim Stehen über Schwefelsäure das Wasser teilweise ab; besitzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_8H_5O_5N + H_2O$; wird bei 100° wasserfrei (W., K. v. D.). Krystallisiert aus Chloroform in schwach gelben Nadeln, die bei 156—157° schmelzen (W., K. v. D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,3\times 10^{-6}$ (W., *M.* **26**, 1233; Süss, *M.* **26**, 1333). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung 3-Nitro-phthalsäure (W., K. v. D.). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure entsteht 2-Nitro-benzaldehyd (W., K. v. D.). 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° den Pseudomethylester $O_2N\cdot C_6H_3{<}^{CH(O\cdot CH_3)}_{CO}{>}O$ (Syst. No. 2510), beim Sättigen der siedenden methylalkoholischen Lösung mit HCl den normalen Methylester $O_2N\cdot C_6H_3(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (s. u.), der auch aus dem Silbersalz der 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure durch Methyljodid in Methylalkohol entsteht (W., K. v. D.).

3-Nitro-2-formyl-benzoesäure-methylester $C_9H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_3(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt das Silbersalz der 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure in methylalkoholischer Suspension mit Methyljodid, läßt das Gemisch 3 Tage stehen und erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbade (Wegscheider, Kušy v. Dúbrav, *M.* **24**, 830). Durch Sättigung einer siedenden methylalkoholischen Lösung der 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure mit HCl (W., K. v. D., *M.* **24**, 831). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 145—146°.

Pseudomethylester der 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure, 4-Nitro-3-methoxy-phthalid $C_9H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_3{<}^{CH(O\cdot CH_3)}_{CO}{>}O$ s. Syst. No. 2510.

Bis-[4-nitro-phthalidyl-(3)]-äther $C_{16}H_8O_9N_2 = \left[O_2N\cdot C_6H_3{<}^{CH}_{CO}{>}O\right]_2 O$ s. Syst. No. 2510.

5-Nitro-2-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_5N = O_2N\cdot C_6H_3(CHO)\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei der 3-Nitro-2-formyl-benzoesäure. — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 159—161°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in Benzol (Wegscheider, Kušy v. Dúbrav, *M.* **24**, 816). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,0\times 10^{-4}$ (W., *M.* **26**, 1233; Süss, *M.* **26**, 1333). — 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure gibt beim Erhitzen auf 174° Bis-[6-nitro-phthalidyl-(3)]-äther $\left[O_2N\cdot C_6H_3{<}^{CH}_{CO}{>}O\right]_2 O$ (Syst. No. 2510) (W., K. v. D.). Bei der Oxydation der 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung erhält man 4-Nitro-phthalsäure (W., K. v. D.). Geht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Bis-[6-nitro-phthalidyl-(3)]-äther über (W., K. v. D.). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure entsteht 4-Nitro-benzaldehyd neben 4-Nitro-phthalsäure (W., K. v. D.). 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure gibt beim Kochen mit Methylalkohol den Pseudomethylester $O_2N\cdot C_6H_3{<}^{CH(O\cdot CH_3)}_{CO}{>}O$ (Syst. No. 2510); aus dem Silbersalz der 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure und Methyljodid in Methylalkohol wird der normale Methylester $O_2N\cdot C_6H_3(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (S. 671) erhalten (W., K. v. D.). Analog dem Pseudomethylester und normalen Methylester werden die beiden entsprechenden Äthylester erhalten (Wegscheider, Bondi, *M.* **26**, 1057).

5-Nitro-2-formyl-benzoesäure-methylester $C_9H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_3(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt das Silbersalz der 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure in methylalkoholischer Suspension mit Methyljodid, läßt das Gemisch 18 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade (WEGSCHEIDER, KUŠY v. DÚBRAV, *M.* **24**, 824). — Krystalle (aus Wasser). F: 85—86°. — Gibt bei der Oxydation den 4-Nitro-phthalsäure-methylester-(2) (Bd. IX, S. 830). Ist gegen siedendes Wasser ziemlich beständig.

Pseudomethylester der 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure, 6-Nitro-3-methoxy-phthalid $C_9H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_3{<}^{CH(O \cdot CH_3)}_{CO}{>}O$ s. Syst. No. 2510.

5-Nitro-2-formyl-benzoesäure-äthylester $C_{10}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_3(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure und Äthyljodid bei 22° (WEGSCHEIDER, BONDI, *M.* **26**, 1058). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 71—72°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung in Aceton entsteht 4-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2) (Bd. IX, 830).

Pseudoäthylester der 5-Nitro-2-formyl-benzoesäure, 6-Nitro-3-äthoxy-phthalid $C_{10}H_9O_5N = O_2N.C_6H_3{<}^{CH(O \cdot C_2H_5)}_{CO}{>}O$ s. Syst. No. 2510.

Bis-[6-nitro-phthalidyl-(3)]-äther $C_{16}H_8O_9N_2 = \left[O_2N \cdot C_6H_3{<}^{CH}_{CO}{>}O\right]_2 O$ s. Syst. No. 2510.

3. ***3¹-Oxo-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(3), Isophthalaldehydsäure*** $C_8H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitril (s. u.) entsteht, wenn man 3-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 479) mit wäßr. Kupfernitratlösung oder besser 3-Cyan-benzalchlorid (Bd. IX, S. 479) mit Silbernitratlösung kocht; es wird durch Kochen mit konz. Salzsäure verseift (REINGLASS, *B.* **24**, 2421, 2423). Das Nitril entsteht auch durch Behandlung von diazotiertem 3-Amino-benzaldehyd mit Kaliumkupfercyanür (Höchster Farbw., D. R. P. 70537; *Frdl.* **3**, 162). — Nädelchen. F: 164—166° (R.). — $Cu(C_8H_5O_3)_2$. Grünblaue Nadeln (R.).

(Formel: Benzolring mit CO_2H und in 3-Stellung CHO)

3-Oximinomethyl-benzoesäure, Isophthalaldehydsäure-oxim, Benzaldoxim-carbonsäure-(3) $C_8H_7O_3N = HO \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Isophthalaldehydsäure in verd. alkal. Lösung und salzsaurem Hydroxylamin (REINGLASS, *B.* **24**, 2424). — Krystallinisch. F: 165° (Zers.).

Isophthalaldehydsäure-nitril, 3-Cyan-benzaldehyd $C_8H_5ON = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. o. bei Isophthalaldehydsäure. — Nadeln (aus Äther). F: 79—81°; mit Wasserdampf flüchtig (REINGLASS, *B.* **24**, 2421). Kp: 210° (Höchster Farbwerke, D. R. P. 70537; *Frdl.* **3**, 162). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (R.). — Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid zu 4′.4″-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(3)-nitril (H., F.).

3-Oximinomethyl-benzonitril, Oxim des Isophthalaldehydsäure-nitrils, 3-Cyan-benzaldoxim $C_8H_6ON_2 = HO \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Cyan-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung (REINGLASS, *B.* **24**, 2422). — Krystallpulver (aus heißem Wasser). F: 99—101°. — Geht beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in Isophthalsäure-dinitril (Bd. IX, S. 836) über.

4. ***4¹-Oxo-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Formyl-benzoesäure, Benzaldehyd-carbonsäure-(4), Terephthalaldehydsäure*** $C_8H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt zu einer heiß gesättigten wäßr. Lösung von 4 Tln. Terephthalaldehyd eine mit Schwefelsäure versetzte wäßr. Lösung von 3 Tln. $K_2Cr_2O_7$ und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade (LÖW, *A.* **231**, 366). Terephthalaldehydsäure entsteht neben anderen Produkten beim Auflösen von ω.ω′-Dibrom-p-xylol in rauchender Salpetersäure (LÖW, *B.* **18**, 2072, 2074). Das Nitril entsteht beim Kochen von 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) mit Kupfernitratlösung (REINGLASS, *B.* **24**, 2422; MOSES, *B.* **33**, 2624) oder von 4-Cyan-benzalchlorid (Bd. IX, S. 499) mit Silbernitratlösung (R.); es wird durch Kochen mit konz. Salzsäure verseift (R.). Das Nitril entsteht ferner bei 2-tägigem Stehen einer wäßr. Lösung von N-Nitroso-N-[4-dimethylamino-phenyl]-4-cyan-benzylamin (Syst. No. 1905) mit 20%iger Schwefelsäure und etwas $NaNO_2$ (FISCHER, WOLTER, *J. pr.* [2] **80**, 112). Das Nitril entsteht auch beim Behandeln von diazotiertem 4-Amino-benzaldehyd mit Kaliumkupfercyanür (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 522). — Nadeln (aus Wasser oder durch Sublimation). Der Schmelzpunkt wird durch geringe, nicht nachweisbare Verunreinigungen beträchtlich variiert (L.); LÖW beobachtete ihn bei 246°, REINGLASS bei 285°. Löslich in $CHCl_3$ und Äther, schwer in heißem Wasser

(Formel: Benzolring mit CO_2H und in 4-Stellung CHO)

(L.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (L.; R.). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ entsteht das Zinksalz der 4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(4) (L.). — $Cu(C_8H_5O_3)_2$. Hellblaue Nadeln (R.). — $AgC_8H_5O_3$ (L.).

Hydrobenzamid-tricarbonsäure-(4.4'.4'') $C_{24}H_{18}O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH[N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Durch Oxydation von Hydrobenzamid-trialdehyd-(4.4'.4'') (Bd. VII, S. 676) mit $KMnO_4$ (OPPENHEIMER, *B.* **19**, 576). — Rhomboedrische Tafeln. — $Ag_3C_{24}H_{15}O_6N_2$.

4-Oximinomethyl-benzoesäure, Terephthalaldehydsäure-oxim, Benzaldoxim-carbonsäure-(4) $C_8H_7O_3N = HO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäure in alkal. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (REINGLASS, *B.* **24**, 2424). — Krystallinisch. F: 208—210°.

Terephthalaldehydsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln der Terephthalaldehydsäure mit Alkohol und HCl (Löw, *A.* **231**, 369)[1]. — Reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Zimtsäure-p-carbonsäureäthylester (Bd. IX, S. 898).

Terephthalaldehydsäure-nitril, 4-Cyan-benzaldehyd $C_8H_5ON = OHC\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* s. S. 671 bei Terephthalaldehydsäure. — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Äther oder 30%igem Alkohol). F: 92° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 522), 96—98° (REINGLASS, *B.* **24**, 2422), 100° (MOSES, *B.* **33**, 2624), 101—102° (FISCHER, WOLTER, *J. pr.* [2] **80**, 112). Flüchtig mit Wasserdampf (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (R.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat 4-Cyan-zimtsäure (Bd. IX, S. 898) (M.).

4-Cyan-benz-anti-aldoxim $C_8H_6ON_2 = HO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CN$. F: 180° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 522).

4-Cyan-benz-syn-aldoxim $C_8H_6ON_2 = HO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CN$. F: 143—145° (H., *Ph. Ch.* **13**, 522).

4-Cyan-benz-syn-aldoxim-acetat $C_{10}H_8O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CN$. F: 122° bis 124° (H., *Ph. Ch.* **13**, 522).

2-Nitro-4-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_5N = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringerer Menge neben 3-Nitro-4-formyl-benzoesäure beim Nitrieren der Terephthalaldehydsäure mit KNO_3 in konz. Schwefelsäure bei 105—110° (Löw, *A.* **231**, 368). — F: 184°.

3-Nitro-4-formyl-benzoesäure $C_8H_5O_5N = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* s. in dem vorhergehenden Artikel. — Vierseitige Prismen (aus Wasser). F: 160°; sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, schwer in $CHCl_3$ und Benzol (Löw, *A.* **231**, 368). — Liefert mit Aceton und Natronlauge Indigo-dicarbonsäure-(6.6') (Syst. No. 3699).

2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_3$.

1. ***β-Oxo-β-phenyl-propionsäure, Benzoylessigsäure, β-Oxo-hydrozimtsäure, Acetophenon-ω-carbonsäure*** bezw. ***β-Oxy-β-phenyl-acrylsäure, β-Oxyzimtsäure*** $C_9H_8O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H$ [2]. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf die in absol. Äther suspendierte Natriumverbindung des Acetophenons und Zersetzung des Produktes mit Wasser (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 17). Durch 6-stdg. Einw. von konz. Schwefelsäure auf Allo-β-brom-zimtsäure (Bd. IX, S. 598) und Behandlung des Produktes mit Eis, neben ω-Brom-acetophenon (STOCKMEIER, Dissertation [Erlangen 1883], S. 83; ERLENMEYER, ST., *B.* **19**, 1936). Durch Lösen von gepulverter Phenylpropiolsäure in konz. Schwefelsäure; man gießt das Produkt in Eiswasser (PERKIN, *Soc.* **45**, 178). Aus β-Äthoxy-zimtsäure (S. 300) oder ihrem Äthylester durch wiederholtes Eindunsten im Vakuum mit Salzsäure (D: 1,2) (LEIGHTON, *Am.* **20**, 138). Bei 12-stdg. Stehen von Dehydrobenzoylessigsäure
$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \\ HC\cdot CO\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$$
(Syst. No. 2499) mit konz. alkoh. Kali in der Kälte (BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 66; PER., *Soc.* **47**, 285). — Benzoylessigsäure entsteht im Organismus der Katze nach Injektion von β-Phenyl-propionsäure und findet sich dann im Harn (DAKIN, *C.* **1909 II**, 638). — Die Bildung von Benzoylessigsäuremethylester und -äthylester s. bei diesen Estern.

Darst. Man löst unter Schütteln 5 g Benzoylessigsäureäthylester in 2½%iger Kalilauge, läßt 36 Stdn. stehen, kühlt dann auf 0° ab, säuert mit eiskalter verd. Schwefelsäure an, äthert

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SIMONIS (*B.* **45**, 1589).

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] fand K. H. MEYER (*B.* **45**, 2848), daß Benzoylessigsäure in festem Zustande zu 100%, in alkoh. Lösung zu ca. 40% enolisiert ist.

aus und verdunstet die äther. Lösung im Luftstrom; durch Verreiben mit Bariumcarbonat und Wasser bringt man die Benzoylessigsäure in Lösung, während der unveränderte Ester und Acetophenon ungelöst bleiben; man wäscht die wäßr. Lösung des Bariumsalzes mit Äther, säuert unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure an, äthert aus und verjagt aus der äther. Lösung den Äther durch einen Luftstrom (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 79; vgl. BA., PER., *B.* **16**, 2129; PER., *Soc.* **45**, 176).

Nadeln (aus Benzol + wenig Petroläther). Der Schmelzpunkt der Benzoylessigsäure ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig (BECKMANN, PAUL, *A.* **266**, 16; LEIGHTON, *Am.* **20**, 138). Die Säure schmilzt bei raschem Erhitzen bei 103—104° unter Abgabe von CO_2 (PE., *Soc.* **45**, 177); F: 102—103° (Zers.) (LEIGHTON). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, schwer in Petroläther (BA., PE., *B.* **16**, 2129; PE., *Soc.* **45**, 177). Die verd. alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid rötlichviolett gefärbt (PE., *Soc.* **45**, 178). — Zerfällt schon langsam beim Aufbewahren (BE., PAUL, *A.* **266**, 17), rascher beim Erhitzen für sich (PE., *Soc.* **45**, 178) oder mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (PE., *Soc.* **45**, 178; BE., PAUL, *A.* **266**, 17) in CO_2 und Acetophenon. Beim Erwärmen mit Alkalien werden Benzoesäure und Acetophenon gebildet (BA., PE., *B.* **17**, 66). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf benzoylessigsaures Kalium in essigsaurer Lösung entstehen die α- und β-Form des Phenylglyoxal-phenylhydrazons $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1970) und wenig Phenyl-formazyl-keton $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N:N \cdot C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2092) (BAMBERGER, WITTER, *B.* **26**, 2787; BAM., SCHMIDT, *B.* **34**, 2009); mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von überschüssigem Alkali wird nur Phenyl-formazyl-keton gebildet (BAM., WI., *B.* **26**, 2787). Weiteres über das chemische Verhalten der Benzoylessigsäure s. im Artikel Benzoylessigsäure-äthylester (S. 674).

Benzoylessigsäure geht, per os verabreicht, im Organismus des Hundes in Hippursäure über (KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 159). Wirkt diuretisch (PŘIBRAM, *A. Pth.* **51**, 376).

$AgC_9H_7O_3$. Amorpher Niederschlag (PE., *Soc.* **45**, 178).

β.β-Dimethoxy-β-phenyl-propionsäure, Benzoylessigsäure-dimethylacetal $C_{11}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzoylessigsäuremethylester-dimethylacetal (S. 674) durch Verseifen mit 12%iger Natronlauge in der Kälte (MOUREU, *C. r.* **137**, 260; *Bl.* [3] **31**, 496). — Prismen. Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 95° unter CO_2-Entwicklung und Bildung von Acetophenon-dimethylacetal (Bd. VII, S. 278), α-Methoxy-styrol (Bd. VI, S. 563) und β-Methoxy-zimtsäure $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2H$ (S. 300). — $NaC_{11}H_{13}O_4 + 5H_2O$. Farblose Nadeln.

β.β-Diäthoxy-β-phenyl-propionsäure, Benzoylessigsäure-diäthylacetal $C_{13}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Benzoylessigsäureäthylester-diäthylacetals (S. 679) mit alkoh. Kalilauge (MOUREU, *C. r.* **138**, 207; *Bl.* [3] **31**, 502). — Weiße Krystalle. F: 68° (Zers.). Färbt sich mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung infolge Bildung von Benzoylessigsäure rasch rot.

Benzoylessigsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ [1]). *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Benzoesäuremethylester und Essigsäuremethylester (WAHL, *C. r.* **147**, 74; *Bl.* [4] **3**, 949). Durch Eintröpfeln von Phenylpropiolsäuremethylester in eiskalte, mit wenigen Tropfen Wasser versetzte konz. Schwefelsäure unter Kühlung; man läßt 2—3 Stdn. stehen und zersetzt mit Eis (PERKIN, *Soc.* **45**, 174; P., CALMAN, *Soc.* **49**, 154). — Ambrafarbene Flüssigkeit. Kp_{15}: 152°; D_4^0: 1,173 (W.). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ Violettfärbung (P., C.). — Liefert in Eisessiglösung mit wäßr. Natriumnitritlösung unter Kühlung α-Oximino-benzoylessigsäure-methylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 1314) (W.). Tauscht beim Kochen mit höheren Alkoholen die Methylgruppe gegen den höheren Alkylrest aus, so entsteht z. B. mit Isobutylalkohol Benzoylessigsäureisobutylester (W.). Liefert beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. Anilin β-Phenylimino-β-phenyl-propionsäure-methylester $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 1652); erhitzt man das Gemisch beider Komponenten im Autoklaven auf 150°, so entstehen Benzoylessigsäureanilid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1652) und β-Phenylimino-β-phenylpropionsäure-anilid $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1652) (KNORR, *A.* **245**, 372). Gibt in verd. alkoh. Lösung mit Benzoldiazoniumsalzlösung in Gegenwart von Natriumacetat das Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäuremethylesters $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2049) (W.). — $NaC_{10}H_9O_3$. Amorphes Pulver. Sehr beständig; leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol (P., C.). — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2$. Gelblichgrünes Krystallpulver. F: 200—201° (W.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] fanden v. AUWERS, JACOBSEN (*A.* **426**, 206) den Enolgehalt des flüssigen Esters zu 19%, K. H. MEYER (*B.* **45**, 2848) den Enolgehalt des flüssigen Esters zu 16,7%, den Enolgehalt in alkoh. Lösung zu 26%, DIECKMANN (*B.* **55**, 2478) den Enolgehalt des flüssigen Esters zu 18,5%, den Enolgehalt in ca. 1%iger alkoh. Lösung bei 20° zu 24%.

β.β-**Dimethoxy-*β*-phenyl-propionsäure-methylester, Benzoylessigsäuremethylester-dimethylacetal** $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Phenylpropiolsäuremethylester und 1 Mol.-Gew. Natriummethylat in Methylalkohol erst am Rückflußkühler und dann auf 125° (MOUREU, *C. r.* **137**, 260; *Bl.* [3] **31**, 495). — Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Kp_{16}: 146—147° (korr.); D_0^{21}: 1,112; n_D^{21}: 1,5004; färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ infolge Verseifung der Acetalgruppen langsam rot (M., *C. r.* **137**, 260; *Bl.* [3] **31**, 495). — Liefert beim Erhitzen auf 175° *β*-Methoxy-zimtsäure-methylester (S. 301) (M., *C. r.* **138**, 208; *Bl.* [3] **31**, 515). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Benzoylessigsäuremethylester und Acetophenon (M., *C. r.* **137**, 260; *Bl.* [3] **31**, 496). Wird durch kalte 12%ige Natronlauge zum Benzoylessigsäure-dimethylacetal verseift (M., *C. r.* **137**, 260; *Bl.* [3] **31**, 496).

Benzoylessigsäure-äthylester, Benzoylessigester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ [1]).

B. Durch Kondensation von Benzol mit Malonsäure-äthylester-chlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (MARGUERY, *Bl.* [3] **33**, 549). Beim Kochen von Diazoessigsäureäthylester (Syst. No. 3642) mit Benzaldehyd in Toluol (BUCHNER, CURTIUS, *B.* **18**, 2373). Beim Erhitzen von Benzoesäureäthylester mit alkoholfreiem Natriumäthylat und dann mit Essigsäureäthylester im Wasserbade, oder einfacher durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Benzoesäureäthylester und Essigsäureäthylester (CLAISEN, LOWMAN, *B.* **20**, 653; Höchster Farbw., D. R. P. 40747; *Frdl.* **1**, 217; vgl. WAHL, *A.* **147**, 73; *Bl.* [4] **3**, 949). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Verbindung, die man aus Chloressigsäureäthylester und Magnesium in Äther erhält, im Wasserbade (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 80). Durch Einw. von Benzoylbromid auf die Verbindung, die man aus Magnesium und Bromessigsäureäthylester in absol. Äther in Gegenwart von Jod erhält, im Wasserbade (R. MEYER, TÖ., *A.* **347**, 77). Beim Erhitzen von Acetophenon mit Diäthylcarbonat und alkoholfreiem Natriumäthylat auf 100° (CL., *B.* **20**, 656; Höchster Farbw., D. R. P. 40747; *Frdl.* **1**, 217). Durch mehrstündiges Stehenlassen von *α*-Brom-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 600) mit konz. Schwefelsäure und Behandlung des Produktes mit Eiswasser (MICHAEL, BROWNE, *B.* **19**, 1393). Durch Lösen von Phenylpropiolsäureäthylester (Bd. IX, S. 634) in konzentrierter, mit einigen Tropfen Wasser versetzter eiskalter Schwefelsäure unter Kühlung; man vermischt nach 2—3-stdg. Stehen mit Eis (BAEYER, *B.* **15**, 2705; BA., PERKIN, *B.* **16**, 2128; PE., *Soc.* **45**, 174). Durch Spaltung von *β*-Diäthylamino-*β*-phenyl-acrylsäure-äthylester (Syst. No. 1906), *β*-Benzylimino-*β*-phenyl-propionsäure-äthylester (Syst. No. 1699) oder *β*-Piperidino-*β*-phenyl-acrylsäure-äthylester (Syst. No. 3038) mit Säuren (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **143**, 596; *Bl.* [3] **35**, 1191, 1192). Durch Kochen von Benzoylcyanessigsäureäthylester mit Wasser, Lösen des entstandenen Benzoylessigsäure-nitrils in alkoholischem Chlorwasserstoff und Erwärmen des so gewonnenen salzsauren Benzoyl-acetiminoäthyläthers mit wäßr. Alkohol (HALLER, *Bl.* [2] **48**, 25). Beim Erhitzen von Benzoylbrenztraubensäure-äthylester (Syst. No. 1315) auf 230—250° (WISLICENUS, *B.* **28**, 812). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf *α*-Benzoyl-acetessigsäure-äthylester (CLAISEN, *A.* **291**, 70).

Darst. Man mischt 100 g Acetessigester mit 300 ccm einer Natriumäthylatlösung, die durch Lösen von 35,4 g Natrium in Alkohol zu 600 ccm Lösung hergestellt wurde, tröpfelt in die auf 5° abgekühlte Mischung unter Rühren 45 g Benzoylchlorid in 10—15 Minuten ein, wobei die Temperatur nicht über 10—12° steigen soll, läßt 1/2 Stde. stehen, fügt wieder 150 ccm Natriumäthylatlösung und 22,5 g Benzoylchlorid zu, läßt wieder stehen und fährt so fort, indem man immer die Hälfte des letzten Zusatzes verwendet, bis die gesamten 600 ccm Äthylatlösung und 90 g Benzoylchlorid verbraucht sind, läßt dann 12 Stdn. stehen und saugt den ausgeschiedenen rohen Natrium-*α*-benzoyl-acetessigester ab; 40 g dieser Natriumverbindung löst man in 100 ccm Wasser, erwärmt 5—10 Minuten unter Umschütteln mit 9 g NH_4Cl und 25 ccm 10%igem Ammoniak auf 35—40°, äthert aus, wäscht den äther. Auszug mit Wasser, trocknet über $CaCl_2$, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand unter vermindertem Druck (CLAISEN, *A.* **291**, 67, 71).

Flüssigkeit von angenehmem, an Acetessigester erinnernden Geruch; destilliert bei raschem Erhitzen unter teilweiser Zersetzung bei 265—270° (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2129; PE., *Soc.* **45**, 175). Kp_{39}: 185—186° (WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 142); Kp_{20}: 165—175° (fast ohne Zersetzung) (CLAISEN, LOWMAN, *B.* **20**, 653); Kp_{18}: 159—165° (CL., *A.* **291**, 71); Kp_{12}: 148—149° (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 78); Kp_{10-12}: 147—149° (BERNHARD, *A.* **282**, 155). Ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig (BE., *A.* **282**, 155). D_4^4: 1,1311; D_{15}^{15}: 1,1219; D_{25}^{25}: 1,1154; D_{50}^{50}: 1,1029; D_{100}^{100}: 1,0896 (PE., *Soc.* **61**, 862); D_4^0: 1,1328; D_4^{25}: 1,1106 (WA., *Ph. Ch.* **55**, 223). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (PE., *Soc.* **45**, 175). Lösungs- und Ionisierungs-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] bestimmten AUWERS, JACOBSEN (*A.* **426**, 208) den Enolgehalt des flüssigen Esters zu 21%, DIECKMANN (*B.* **55**, 2478) den Enolgehalt des flüssigen Esters zu 21,4%, den Enolgehalt der ca. 1%igen Gleichgewichtslösung in Alkohol bei 20° zu 24%.

vermögen für Tetraäthylammoniumjodid: WA., *Ph. Ch.* **54**, 169; **55**, 700. Absorptionsspektra im Ultraviolett: BALY, DESCH, *Soc.* **87**, 774. Innere Reibung: WA., *Ph. Ch.* **55**, 223. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **61**, 862; **69**, 1238. Dielektrizitätskonstante: LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; WA., *Ph. Ch.* **46**, 175. Benzoylessigester absorbiert elektrische Schwingungen bei 20° sehr stark, bei 65° sehr wenig, bei 75° gar nicht (DR., *B.* **30**, 952; *Ph. Ch.* **23**, 310). Elektrisches Leitvermögen: WA., *Ph. Ch.* **46**, 142. — Benzoylessigester liefert mit der berechneten Menge alkoh. Natriumäthylatlösung (PERKIN, *Soc.* **45**, 176) oder mit Natriumäthylat in Äther (CURTIUS, Dissertation [München 1886], S. 74) den Natriumbenzoylessigester $NaC_{11}H_{11}O_3$ (S. 678). Gibt in Alkohol (FEIST, *B.* **23**, 3737) oder in Äther (WISLICENUS, *B.* **31**, 3157) mit wäßr. Kupferacetatlösung die Kupferverbindung $Cu(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (S. 678). Die Lösung in verd. Alkohol wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2129; P., *Soc.* **45**, 175). Einfluß der Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaktion: WISLICENUS, *B.* **32**, 2839 Anm. 4.

Benzoylessigester zersetzt sich bei 7—8 Minuten langem Sieden vorwiegend in Dehydrobenzoylessigsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO \\ HC\cdot CO\cdot \dot{C}H\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2499), Alkohol, Acetophenon und Essigsäure; kocht man $^1/_2$ Stde. lang, so entstehen daneben eine krystallisierte Verbindung $(C_9H_6O_2)_x$ (S. 678) und eine amorphe Verb. $(C_9H_6O_2)_x$ (S. 678) (PERKIN, *Soc.* **47**, 278, 280; vgl. FEIST, *B.* **23**, 3727). Beim Behandeln mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge entstehen β-Oxy-β-phenyl-propionsäure und eine Verbindung $(C_5H_4O)_x$ (S. 679) (PE., *Soc.* **47**, 254). Bei der Einw. von Jod auf Natrium-benzoylessigester in Äther entstehen zwei stereoisomere $\alpha.\alpha'$-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylester (F: 128—130° und 75°) (Syst. No. 1360) (BAEYER, PE., *B.* **17**, 60; *Soc.* **47**, 263; KNORR, *A.* **293**, 74). — Beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung des Benzoylessigesters bei 0° scheidet sich die Ammoniakverbindung $NH_3 + C_{11}H_{12}O_3$ (S. 678) aus (GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 105). Nach HANTZSCH, DOLLFUS (*B.* **35**, 234, 246) gibt aber reiner, aus der Natriumverbindung mit Säure unterhalb 0° freigemachter Benzoylessigester in Äther oder Benzol mit 1 Mol. trocknem Ammoniak keine Fällung. Beim Stehen von Benzoylessigester mit wäßr. Ammoniak wird β-Imino-β-phenyl-propionsäure-amid $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot NH_2$) (S. 679) gebildet (GUARESCHI, *C.* **1896** I, 603; *C.* **1905** II, 685). Mit Hydroxylamin erfolgt in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung Bildung von 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4279) (CLAISEN, ZEDEL, *B.* **24**, 141; HANTZSCH, *B.* **24**, 502). Mit Hydrazinhydrat in Alkohol entsteht 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 515). — Benzoylessigester zerfällt beim Kochen mit Wasser oder rascher mit verd. Schwefelsäure in CO_2, Alkohol und Acetophenon (BA., PE., *B.* **16**, 2129; PE., *Soc.* **45**, 175). Beim Stehen mit dem 20fachen Vol. konz. Schwefelsäure erfolgt Verseifung zu Benzoylessigsäure (PE., *Soc.* **47**, 242). Bei der Einw. von Sulfurylchlorid wird Benzoylchloressigsäureäthylester (S. 681) gebildet (PERATONER, *G.* **22** II, 41). Durch Erwärmen in $POCl_3$-Lösung mit PCl_5 und Behandlung des Produktes mit Eiswasser entsteht β-Chlor-zimtsäure (F: 142°) (Bd. IX, S. 594) (PERKIN, *Soc.* **47**, 256; vgl. MULLIKEN, Dissertation [Leipzig 1890], S. 41). Läßt man auf die mit Natriumnitrit versetzte alkal. Lösung des Benzoylessigesters Schwefelsäure unter Kühlung einwirken (BA., PERKIN, *B.* **16**, 2133; PERKIN, *Soc.* **47**, 244) oder versetzt die auf 5—8° abgekühlte Eisessiglösung des Esters mit Natriumnitritlösung (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3614), so erhält man α-Oximino-benzoylessigsäure-äthylester (Syst. No. 1314). Beim Einleiten nitroser Gase in Benzoylessigester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Äther erhält man Benzoylglyoxylsäureäthylester und geringe Mengen einer Verbindung $C_{14}H_{12}O_4$ (S. 679) (WAHL, *C. r.* **144**, 212; *Bl.* [4] **1**, 462, 464).

Natrium-benzoylessigester gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol Methylbenzoyl-essigsäure-äthylester (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 156; HOPE, PE., *Soc.* **95**, 2045). Analog verläuft die Reaktion mit Äthyljodid (PE., *B.* **16**, 2130; *Soc.* **45**, 179). Bei der Einw. von Äthyljodid auf Benzoylessigester in Gegenwart von Ag_2O entsteht fast nur Äthyl-benzoylessigsäure-äthylester; in sehr geringer Menge bildet sich β-Äthoxy-zimtsäure-äthylester (S. 301) (LANDER, *P. Ch. S.* No. 235). Natrium-benzoylessigester liefert mit Methylenjodid in Alkohol Methylenbisbenzoylessigester $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)]_2CH_2$ (Syst. No. 1360) (WISLICENUS, KUHN, *A.* **302**, 215). Aus Natrium-benzoylessigester und Äthylendibromid in Alkohol bildet sich 1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 734) (P., *B.* **16**, 2138; *Soc.* **47**, 836). Mit Trimethylendibromid reagiert die Natriumverbindung in Alkohol unter Bildung von 2-Phenyl-pyran-dihydrid-(5.6)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2577) (PE., *B.* **16**, 1790; *Soc.* **51**, 726). — Benzoylessigester kondensiert sich mit Resorcin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu 7-Oxy-4-phenyl-cumarin (β-Phenyl-umbelliferon, Syst. No. 2515) (v. PECHMANN, DUISBERG, *B.* **16**, 2126; v. PECH., HANKE, *B.* **34**, 356). Mit Pyrogallol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure wird 7.8-Dioxy-4-phenylcumarin (β-Phenyl-daphnetin, Syst. No. 2536) gebildet (v. KOSTANECKI, WEBER, *B.* **26**, 2906). Aus Benzoylessigester und Phloroglucin entsteht beim Erwärmen in Gegenwart von $ZnCl_2$ und etwas Eisessig 5.7-Dioxy-4-phenyl-cumarin (v. KO., WE., *B.* **26**, 2907). — Benzoylessigester gibt mit

40%iger *Formaldehydlösung in Gegenwart von Diäthylamin* Methylenbisbenzoylessigester $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)]_2CH_2$ (Syst. No. 1360) (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 57). Beim Erhitzen mit Aldehydammoniak in Gegenwart von etwas Alkohol entsteht 4-Methyl-2.6-diphenyl-pyridin-dihydrid-(1.4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3297) (RABE, ELZE, *A.* **323**, 88 Anm.). Aus Natrium-benzoylessigester und Chloraceton in Alkohol resultieren Acetophenon, 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(4)-äthylester (Phenuvinsäureester, Syst. No. 2578), Benzoesäure und wenig 2-Methyl-5-phenyl-furan (Syst. No. 2368) (COLFAX, *Soc.* **59**, 191; vgl. BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1924). Mit Jodaceton gibt die Natriumverbindung in Alkohol Acetonyl-benzoyl-essigsäure-äthylester (Syst. No. 1317) (Bo., FELS, *B.* **39**, 1922). 1 Mol.-Gew. Benzoylessigester kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin zu Benzalbenzoylessigsäureäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 720). Bringt man 2 Mol.-Gew. Benzoylessigester mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin in siedendem Alkohol zur Reaktion, so wird neben Benzalbenzoylessigsäureäthylester Benzal-bis-benzoylessigsäureäthylester $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)]_2CH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1364) gebildet (BERTINI, *G.* **33** II, 146; *C.* **1903** II, 1270; vgl. auch KN., *A.* **281**, 55; RU., *Soc.* **83**, 720, 1372 Anm.). Natrium-benzoylessigester gibt in alkoh. Lösung mit Phenacylbromid Phenacyl-benzoylessigester (Syst. No. 1322) (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 1487). Benzoylessigester reagiert mit Phenanthrenchinon in Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Bildung von $\beta.\beta'$-Diphenylen-$\alpha.\alpha'$-dibenzoyl-muconsäure-diäthylester (Syst. No. 1367) (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 713). Kondensiert sich mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Piperidin unter Kühlung zu 3-Benzoyl-cumarin (Syst. No. 2484) (KN., ARNOT, *B.* **37**, 4497). Liefert mit 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Alkohol bei Gegenwart von Diäthylamin (BARTSCH, *B.* **36**, 1974) oder von Piperidin (KN., SCHROETER, *B.* **37**, 4486) Benzoyl-benzocumarin

$C_6H_5\cdot CO\cdot C:CH$
$\qquad\ \ |\qquad\ \ >C_{10}H_6$ (Syst. No. 2487).
$\quad OC\cdot O$

Durch Einw. von Orthoameisensäuretriäthylester auf Benzoylessigester in Gegenwart von Acetylchlorid (CLAISEN, *B.* **26**, 2732; **29**, 1006; Höchster Farbw., D. R. P. 80739; *Frdl.* **4**, 1314) oder in Gegenwart von Alkohol und $FeCl_3$ (Höchster Farbw.) erhält man β-Äthoxyzimtsäure-äthylester (S. 301). Benzoylessigester bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, wenn alles Alkali ausgeschlossen wird, unverändert; bei Gegenwart von Alkali findet C-Acetylierung, aber auch weitergehende Reaktion unter Spaltung des Reaktionsproduktes statt (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3371; vgl. BERNHARD, *A.* **282**, 171). Kupfer-benzoylessigester gibt mit Acetylchlorid in Äther als Hauptprodukt β-Acetoxy-zimtsäure-äthylester $C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 302) und daneben in geringer Menge Acetyl-benzoyl-essigsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1316) (BE., *A.* **282**, 163). Benzoylessigester reagiert mit salzsaurem Acetamidin und der berechneten Menge NaOH in wäßr. Alkohol unter Bildung von 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3569) (PINNER, *B.* **22**, 1618). Natrium-benzoylessigester liefert beim Erhitzen mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol Benzoylbernsteinsäurediäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (PERKIN, *Soc.* **47**, 272). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Natrium-benzoylessigester in Äther entsteht als Hauptprodukt Dibenzoylessigsäureäthylester $(C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1322) (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2133; PE., STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1000); daneben bildet sich ein Gemisch, das aus β-Benzoyloxy-α-benzoyl-zimtsäure-äthylester $C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1418) und wahrscheinlich β-Benzoyloxy-zimtsäure-äthylester besteht (BE., *A.* **282**, 162). Dieselben Verbindungen erhält man aus Kupfer-benzoylessigester mit Benzoylchlorid in Äther (BE., *A.* **282**, 156). Verhalten des Benzoylessigesters gegen Benzoesäureanhydrid: BE., *A.* **282**, 175. Beim Stehen des Benzoylessigesters mit salzsaurem Benzamidin und NaOH in wäßr. Alkohol wird 6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3573) gebildet (PI., *B.* **18**, 1626). Beim Digerieren von Benzoylessigester mit Phenylpropiolsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat im Wasserbade entsteht 4.6-Diphenyl-α-pyron-carbonsäure-(5)-äthylester

$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C<\begin{matrix}C(C_6H_5)-O\\C(C_6H_5):CH\end{matrix}>CO$ (Syst. No. 2619) (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 253). — Leitet man Dicyan in die mit wenig Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung des Benzoylessigesters unter Kühlung, so entsteht β-Imino-α-benzoyl-β-cyan-propionsäure-äthylester (Dicyanbenzoylessigester) $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CN$ (Syst. No. 1356) (TRAUBE, HEINEMANN, *A.* **332**, 148). Bei der Kondensation des Benzoylessigesters mit Natriumsuccinat in Gegenwart von Essigsäureanhydrid im Wasserbade, wird 5-Phenyl-furan-[carbonsäure-(4)-äthylester]-essigsäure-(2)

$\qquad HC=C(CH_2\cdot CO_2H)$
$\qquad\ |\qquad\qquad\qquad\quad >O$ (Syst. No. 2599) gebildet (FITTIG,
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C=C(C_6H_5)$

SCHLÖSSER, *A.* **250**, 212). Natrium-benzoylessigester gibt mit Chlorbernsteinsäurediäthylester in Alkohol α-Benzoyl-tricarballylsäure-triäthylester (Syst. No. 1370) (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 312). Diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Fumarsäurediäthylester auf Natrium-benzoylessigester in Äther (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 728). Beim

Versetzen der Natriumverbindung in Alkohol mit Chlorfumarsäurediäthylester entsteht γ-Benzoyl-aconitsäure-triäthylester (Syst. No. 1371) (Ru., Wolf, *Soc.* **69**, 1384; vgl. Ru., Stapleton, *Soc.* **77**, 804). Letzteren Ester erhält man auch bei der Einw. von Acetylendicarbonsäurediäthylester auf Benzoylessigester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther (Ru., Cunnington, *Soc.* **75**, 785). — Natriumbenzoylessigester liefert mit Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Äther Benzoylmalonsäurediäthylester (Syst. No. 1337) und β-[Carbäthoxy-oxy]-zimtsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 302) (Bernhard, *A.* **282**, 168). Aus Kupfer-benzoylessigester und Chlorameisensäureester in Benzol erhält man als Hauptprodukt Benzoylmalonsäurediäthylester (Bernhard, *A.* **282**, 165). Bei längerem Stehen von Kupfer-benzoylessigestsr mit Phosgen in Toluol werden gerings Mengen 2.6-Diphenyl-γ-pyron-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 2621) gebildet (Feist, *B.* **23**, 3737). Aus Natrium-benzoylessigsster und Thiophosgen in Äther entsteht Thiocarbonyl-benzoylessigester $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CS) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1319) (Bergreen, *B.* **21**, 351). Durch Einw. von Chlorcyan auf Natrium-benzoylessigester in Alkohol entsteht Benzoylmalonsäure-äthylester-nitril (Haller, *C. r.* **101**, 1271; *Bl.* [2] **45**, 271). Beim Erhitzen dss Benzoylessigesters mit Harnstoff auf 170° entsteht 2.6-Dioxo-4-phenyl-pyrimidintetrahydrid (Phenyluracil, Syst. No. 3592) (Warmington, *J. pr.* [2] **47**, 203). Beim Erhitzen mit Thioharnstoff oder Rhodanammonium wird Phenylthiouracil gebildet (Wa., *J. pr.* [2] **47**, 208). Beim Kochen mit Guanidincarbonat in Alkohol entsteht 6-Oxo-2-imino-4-phenyl-pyrimidintetrahydrid vom Schmelzpunkt 294° (Syst. No. 3592) (Jäger, *A.* **262**, 372; Wa., *J. pr.* [2] **47**, 214). Natriumbenzoylessigester liefert mit Dicyandiamid (Bd. III, S. 91) in siedendem Alkohol 6-Oxo-2-cyanimino-4-phenyl-pyrimidintetrahydrid (Syst. No. 3592) (Pohl, *J. pr.* [2] **77**, 545). Beim Stehen der alkoh. Lösung des Benzoylessigesters mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat wird 3-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3568) gebildet (Borsche, Spannagel, *A.* **331**, 308, 317). Bei der Einw. von Benzoylessigester auf β-Imino-α-benzoyl-β-cyan-propionsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylatlösung entsteht β.β'-Diimino-α.α'-dibenzoyl-adipinsäure-diäthylester (Syst. No. 1387) (Traube, Heinemann, *A.* **332**, 154).

Benzoylessigester gibt mit Methylamin in Äther eine Verbindung, die allmählich in H_2O und β-Methylimino-β-phenyl-propionsäure-äthylester (S. 679) zerfällt (Goldschmidt, *B.* **29**, 105). Reagiert mit $20^0/_0$iger Methylaminlösung unter Bildung von Benzoylessigsäure-msthylamid (S. 679) und β-Methylimino-β-phenyl-propionsäure-methylamid (S. 680) (Guareschi, *C.* **1904** II, 905). Bei mehrtägigem Erhitzen von Benzoylessigester mit 1 Mol.-Gsw. Anilin wird β-Phenylimino-β-phenyl-propionsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1652) gebildet (Conrad, Limpach, *B.* **21**, 521). Benzoylessigester vereinigt sich spontan mit Benzalanilin zum β-Anilino-β-phenyl-α-benzoylpropionsäure-äthylester (Syst. No. 1916); bei Gegenwart einer Spur Natriumäthylat erhält man die Enolform dieses Esters (Schiff, *B.* **31**, 607). Benzoylessigsster lisfert beim Erhitzen mit Thiocarbanilid auf 180° Benzoylessigsäureanilid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1652) (Warmington, *J. pr.* [2] **47**, 212). Gibt mit Phenylisocyanat Benzoylmalonsäureäthylester-anilid (Syst. No. 1654) (Dieckmann, Hoppe, Stein, *B.* **37**, 4633; Michael, *B.* **38**, 43; vgl. Mi., Cobb, *A.* **363**, 73); diesslbe Verbindung srhält man aus Natrium-benzoylessigester mit Phenylisocyanat in Äther (Mi., *B.* **38**, 33). Einw. von p-Nitroso-dimethylanilin auf Benzoylessigester: Sachs, Wolff, *B.* **36**, 3235; vgl. Wahl, *Bl.* [4] **1**, 464. Beim Digerieren mit Benzylamin im Wasserbade entsteht β-Benzylimino-β-phenyl-propionsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1699) (Hantzsch, Hornbostel, *B.* **30**, 3005). Beim Erhitzen mit p-Phenetidin auf 120° bis 130° erhält man Benzoylessigsäure-p-phenetidid (Syst. No. 1849) (Foglino, *C.* **1898** I, 501). Beim $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit 2-Amino-acstophsnon auf 140—145° entsteht 2-Benzoylacetylamino-acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ vom Schmelzpunkt 75° (Syst. No. 1873); erhitzt man $^1/_2$ Stde. auf 190—200° so wird 2-Oxy-4-methyl-3-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3239) gebildet (Camps, *Ar.* **240**, 136, 137). Beim Erhitzen mit Anthranilsäure entstehen je nach den Bedingungen 4-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3344), 2-Oxy-4-phenylaminochinolin (Syst. No. 3423), 1.3.5-Triphenyl-benzol, eine Verbindung $C_{32}H_{20}O_5N_2$ (s. bei Anthranilsäure, Syst. No. 1889) und andere Produkte (Niementowski, *B.* **38**, 2045; **40**, 4285). Benzoylessigester liefert mit Isatinsäure in stark alkal. Lösung 2-Phenyl-chinolin-dicarbonsäurs-(3.4) (Syst. No. 3297) (Engelhard, *J. pr.* [2] **57**, 471). — Bei der Kondensation von Benzoylessigester mit Methylhydrazin entsteht 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (Hadank, bei Michaelis, *A.* **352**, 165). Benzoylessigester verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Phenylhydrazin zu 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (Knorr, Klotz, *B.* **20**, 2546; Höchster Farbw., D. R. P. 42726; *Frdl.* **1**, 211). Mit N.N-Diphenylhydrazin in alkoh. Lösung wird das Diphenylhydrazon $(C_6H_5)_2N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2048) gebildet (Hantzsch, Hornbostel, *B.* **30**, 3009). Mit N'-Acetyl-N-phenylhydrazin in Gegenwart von PCl_3 erfolgt Bildung von 1.5-Diphenyl-pyrazolon-(3) (Syst. No.

3568) (MICHAELIS, WOLLERT, *A.* **358**, 159). — Die Lösung des Benzoylessigesters in der äquivalenten Menge Natronlauge (BAMBERGER, CALMAN, *B.* **18**, 2563) oder Kalilauge (STIERLIN, *B.* **21**, 2120) gibt mit Benzoldiazoniumchlorid das Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureäthylesters $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049). Beim Erwärmen von Benzoylessigester mit Azidobenzol (Bd. V, S. 276) in Gegenwart von Natriumäthylatlösung entsteht 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CO_2H) \cdot N \\ \diagdown N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 3903) (DIMROTH, *B.* **35**, 4046).

Der Natrium-benzoylessigester liefert mit Epichlorhydrin in Alkohol ein Produkt, welches beim Kochen mit Salzsäure δ-Chlor-α-benzoyl-γ-valerolacton $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot O \\ H_2C \text{——} CH \cdot CH_2Cl \end{matrix}$ (Syst. No. 2479) gibt (HALLER, *C. r.* **132**, 1453; *Bl.* [3] **31**, 367). Mit Epibromhydrin erhält man analog δ-Brom-α-benzoyl-γ-valerolacton (H., *C. r.* **132**, 1461; *Bl.* [3] **31**, 369). Benzoylessigester gibt mit Alloxan in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Chlorwasserstoff Carbäthoxyphenacyldialursäure $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH) \cdot CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \text{——} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3705) (KÜHLING, *B.* **43**, 2408). Bildet mit 4-Amino-1.2.4-triazol (Syst. No. 3798) in siedendem Eisessig je nach den Bedingungen die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \cdot N\text{—}CH \\ H_2C \cdot CO \cdot C \text{==} N \end{matrix} \!\!\gg\! N$ (Syst. No. 4121) oder das Additionsprodukt dieser Verbindung mit 4-Acetylamino-1.2.4-triazol (BÜLOW, *B.* **42**, 2601, 3555). Liefert mit C-Amino-tetrazol (Syst. No. 4110) in siedendem Eisessig die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C : N \cdot C : N \cdot N \\ H_2C \cdot CO \cdot N \text{——} N \end{matrix}$ (Syst. No. 4187) (BÜ., *B.* **42**, 4436). Bei 6-tägigem Stehen von Benzoylessigester mit Acetylacetondiazoanhydrid (Syst. No. 4545) und Natriumhydroxyd in alkoh. Lösung entsteht 4-Phenyl-5-acetyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \text{——} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ (Syst. No. 3696) (WOLFF, *A.* **325**, 184).

Ammoniak-benzoylessigester $NH_3 + C_{11}H_{12}O_3$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die Lösung von Benzoylessigester in wasserfreiem Äther bei 0° (GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 105). Blätter (aus Alkohol). F: 178°. Sublimierbar. Löslich in Wasser und Alkohol. — Natrium-benzoylessigester $NaC_{11}H_{11}O_3$. *B.* Fällt beim Versetzen von Benzoylessigester mit der berechneten Menge konz. alkoh. Natriumäthylatlösung (PERKIN, *Soc.* **45**, 176) oder einer ätherischen Lösung des Esters mit Natriumäthylat (CURTIUS, Dissertation [München 1886], S. 74) krystallinisch nieder. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (P.). Zersetzt sich beim Stehen an der Luft (P.). — Kupfer-benzoylessigester $Cu(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). *Darst.* Man schüttelt eine ätherische Benzoylessigester-Lösung (1:2) mit der berechneten Menge wäßr. Kupferacetatlösung (1:15), filtriert das in Äther ausgeschiedene Kupfersalz ab und gewinnt den Rest durch nochmaliges Schütteln des ätherischen Filtrats mit der Kupferacetatlösung unter gleichzeitigem Abstumpfen mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion (WISLICENUS, *B.* **31**, 3153, 3157; vgl. FEIST, *B.* **23**, 3737). Blaßgrüne, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). F: 180° (F.), 182—183° (W.). Schwer löslich in heißem Alkohol und in Äther, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und warmem Benzol, unlöslich in Ligroin (F.). — $Cu(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2NH_3$ (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 247). — Basisches Methylat des Kupfer-benzoylessigesters $CuC_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot Cu \cdot O \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Kupfer-benzoylessigesters mit absol. Methylalkohol (WISLICENUS, *B.* **31**, 3157). Blaue Nadeln (aus Methylalkohol + Äthylalkohol). Geht beim Kochen mit Benzol wieder in Kupfer-benzoylessigester über. — Ferribenzoylessigester $Fe(C_{11}H_{11}O_3)_3$. *B.* Man fügt zu einer konz. wäßr. Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat eine alkoh. Lösung von Benzoylessigester, schüttelt mit Äther aus und läßt den äther. Auszug verdunsten (HANTZSCH, DESCH, *A.* **323**, 19). Tiefrote Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (teilweise Zersetzung). Unlöslich in Wasser.

Krystallisierte Verbindung $[C_9H_6O_2]_x$. *B.* Neben Dehydrobenzoylessigsäure (Syst. No. 2499), der amorphen Verbindung $[C_9H_6O_2]_x$ (s. u.) und anderen Produkten bei ½-stdg. Kochen des Benzoylessigesters (PERKIN, *Soc.* **47**, 281). — Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 273—275°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, ziemlich in Äther und CS_2, fast unlöslich in Benzol, Petroläther und Aceton. Löst sich in alkoholischem Natron oder Natriumäthylat und wird aus diesen Lösungen durch CO_2 wieder gefällt.

Amorphe Verbindung $[C_9H_6O_2]_x$. *B.* Neben Dehydrobenzoylessigsäure, der krystallisierten Verbindung $[C_9H_6O_2]_x$ (s. o.) und anderen Produkten bei ½-stdg. Kochen des Benzoylessigesters (PERKIN, *Soc.* **47**, 282). — Gelb, amorph. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Ist eine Säure; löst sich in Natriumäthylat und wird aus dieser Lösung durch verd. Schwefelsäure, jedoch nicht durch CO_2 gefällt. Gibt beim Kochen mit

Natriumäthylat eine tiefrote Lösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung allmählich rotbraun, intensiv blauviolett und schließlich purpurrot; die Farbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser.

Verbindung $[C_5H_4O]_x$. *B.* Neben β-Oxy-β-phenyl-propionsäure bei der Einw. von Natriumamalgam auf die Lösung des Benzoylessigesters in verd. Natronlauge (PERKIN, *Soc.* **47**, 255). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 102°. Schwer löslich in Äther. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge eine fuchsinrote Lösung. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure zuerst eine rötliche, grünlich fluorescierende und schließlich olivgrüne Lösung; gießt man diese in Wasser, so wird eine hellgelbe, und auf Zusatz von Natronlauge eine purpurfarbene Flüssigkeit erhalten.

Verbindung $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* In geringer Menge neben Benzoylglyoxylsäureäthylester beim Einleiten nitroser Gase in ein Gemisch von Benzoylessigester, Essigsäureanhydrid und Äther (WAHL, *Bl.* [4] **1**, 464). — Prismen (aus Alkohol). F: 62—63°.

β.β-Diäthoxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester, Benzoylessigsäureäthylester-diäthylacetal $C_{15}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 34,8 g Phenylpropiolsäureäthylester mit einer Lösung von 9,2 g Natrium in 175 g absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 125° (MOUREU, *C. r.* **138**, 207; *Bl.* [3] **31**, 501). — Flüssig. Kp_{13}: 153—154° (korr.); D_0^0: 1,0553; D_0^{19}: 1,0403; n_D^{19}: 1,488; färbt sich mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung infolge Bildung des Benzoylessigesters rasch rot (M., *Bl.* [3] **31**, 501). — Liefert beim Erhitzen auf 175° β-Äthoxy-zimtsäure-äthylester (S. 301) (M., *C. r.* **138**, 207; *Bl.* [3] **31**, 509).

β-Methylimino-β-phenyl-propionsäure-äthylester, β-Methylimino-hydrozimtsäure-äthylester bezw. **β-Methylamino-β-phenyl-acrylsäure-äthylester, β-Methylamino-zimtsäure-äthylester** $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Stehen einer mit Methylamin versetzten Lösung von Benzoylessigester in Äther (C. GOLDSCHMIDT, *B.* **29**, 105). — Öl.

Benzoylessigsäure-isobutylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Benzoylessigsäuremethylester mit überschüssigem Isobutylalkohol (WAHL, *C. r.* **147**, 74; *Bl.* [4] **3**, 951). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 160°.

Benzoylessigsäure-amid, Benzoylacetamid $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylpropiolsäureamid durch ca. $^1/_2$-stdg. Einw. von konz. Schwefelsäure (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **142**, 212; *Bl.* [3] **35**, 523) oder durch 4-stdg. Kochen der alkoh. Lösung mit der äquimolekularen Menge Piperidin (wobei sich intermediär die Verbindung $C_6H_5\cdot C(NC_5H_{10}):CH\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 3038) bildet) (M., L., *C. r.* **144**, 806; *Bl.* [4] **1**, 1070). Durch 20-stdg. Einw. von konz. Schwefelsäure auf Phenylpropiolsäurenitril (M., L., *C. r.* **142**, 213; *Bl.* [3] **35**, 526). Durch Stehenlassen von Benzoylessigester mit wäßr. Ammoniak und Kochen der wäßr. Lösung des entstandenen β-Imino-β-phenyl-propionsäure-amids (s. u.) bis zum Aufhören der NH_3-Entwicklung (GUARESCHI, *C.* **1904** II, 905; **1905** II, 685). Bei 2-tägigem Stehen von 1 Tl. ω-Cyan-acetophenon (S. 680) mit 9 Tln. konz. Schwefelsäure; man fällt durch Eis (OBRÉGIA, *A.* **266**, 332). Aus β-Imino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1337) beim Stehen mit kalter konz. Schwefelsäure (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 591). — Krystalle (aus Wasser). F: 111—113° (O.; M., L., *C. r.* **142**, 212; *Bl.* [3] **35**, 523), 114—115° (A., I., TH.), 114—116° (G., *C.* **1904** II, 905). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in kaltem Wasser und in Äther (O.). Löslich in Alkalien (O.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ violettrot bezw. violett gefärbt (M., L., *C. r.* **144**, 807; *Bl.* [4] **1**, 1070). — Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3, Benzoesäure und Essigsäure (O.). Wird durch konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in β-Imino-β-phenyl-propionsäure-amid verwandelt (G., *C.* **1905** II, 685). Bildet beim Stehen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin 3-Phenyl-isoxazolon-(5) $C_6H_5\cdot C\begin{matrix}\nearrow N\cdot O \\ \searrow CH_2-CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4279) (O.). Liefert mit Hydrazinhydrat 3-Phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (M., L., *C. r.* **144**, 807; *Bl.* [4] **1**, 1071).

Benzoylessigsäure-methylamid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Neben β-Methylimino-β-phenyl-propionsäure-methylamid (S. 680) bei der Einw. 20%iger Methylaminlösung auf Benzoylessigester (GUARESCHI, *C.* **1904** II, 905). Aus β-Methylimino-β-phenyl-propionsäure-methylamid beim Kochen mit Wasser bis zum Aufhören der alkal. Reaktion der Dämpfe (G., *C.* **1904** II, 905). — Blättchen. F: 104—105°. Färbt sich mit $FeCl_3$ violett.

β-Imino-β-phenyl-propionsäure-amid, β-Imino-hydrozimtsäure-amid bezw. **β-Amino-β-phenyl-acrylsäure-amid, β-Amino-zimtsäure-amid** $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoylessigester und wäßr. Ammoniak (GUARESCHI, *C.* **1896** I, 603; **1905** II, 685). — Blättchen (aus Wasser). F: 164,5—165°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Essigsäure (G., *C.* **1904** II, 905). Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. oder alkoh. Lösung, vielleicht infolge Umwandlung in Benzoylessigsäureamid, Rosaviolettfärbung

(G., *C.* **1905** II, 685). Färbt sich mit KNO_2 auf Zusatz von Schwefelsäure rosa (G., *C.* **1904** II, 905). Wandelt sich beim Kochen mit Wasser in Benzoylessigsäureamid um (G., *C.* **1904** II, 905).

β-Methylimino-β-phenyl-propionsäure-methylamid, β-Methylimino-hydrozimtsäure-methylamid bezw. **β-Methylamino-β-phenyl-acrylsäure-methylamid, β-Methylamino-zimtsäure-methylamid** $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_3):CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylessigester durch 20%ige Methylaminlösung neben Benzoylessigsäuremethylamid (GUARESCHI, *C.* **1904** II, 905). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°. Löslich in Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ violett und mit HNO_2-Dämpfen rosa. — Liefert beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Methylamin Benzoylessigsäure-methylamid (S. 679).

Benzoylessigsäure-iminoäthyläther, Benzoylacetiminoäthyläther $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Auflösen bei 0° von ω-Cyan-acetophenon (s. u.) in absol. Alkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist; man zerlegt das ausgeschiedene Salz durch kaltes Ammoniak (HALLER, *Bl.* [2] **48**, 24). — Prismen oder Tafeln. F: 89,5° (korr.); sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). — Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit wäßr. Alkohol erfolgt Spaltung in NH_4Cl und Benzoylessigester (H.). Das Hydrochlorid gibt bei der Behandlung mit $KNO_2 + H_2SO_4$ den α-Oximino-benzoylessigsäure-äthylester (Syst. No. 1314) (BERNTON, *C.* **1919** III, 328). — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 140° (korr.); unlöslich in Äther (H.).

Benzoylessigsäure-nitril, Benzoylacetonitril, ω-Cyan-acetophenon $C_9H_7ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Einw. von KCN auf Phenacylbromid (Bd. VII, S. 283) in wäßr. Alkohol (OBRÉGIA, *A.* **266**, 326; GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1127). Aus dem Oxim des Phenylpropargylaldehydes (Bd. VII, S. 383) beim Lösen in alkoh. Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* **36**, 3671). Bei eintägigem Erwärmen von 17 g Natriumbenzoylacetaldehyd (Bd. VII, S. 679) mit 4 g NaOH, 120 g Wasser und der konz. wäßr. Lösung von 7 g salzsaurem Hydroxylamin (CL., STOCK, *B.* **24**, 133). Durch Erhitzen von Benzoylacetaldoxim mit Essigsäureanhydrid und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (CL., ST., *B.* **24**, 133). Beim Erhitzen von β-Alkyloxy-zimtsäure-nitrilen (S. 303) mit 1%iger Schwefelsäure im Wasserbade (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* **142**, 340; *Bl.* [3] **35**, 530). Beim Behandeln von β-Imino-β-phenyl-propionsäure-nitril (S. 681) mit verd. Salzsäure (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **39**, 243 Anm.; *J. pr.* [2] **42**, 267; SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 134). Durch Hydrolyse von β-Diäthylamino-β-phenyl-acrylsäure-nitril (Syst. No. 1906), β-Phenylamino-β-phenyl-acrylsäure-nitril (Syst. No. 1652), β-Benzylamino-β-phenyl-acrylsäure-nitril (Syst. No. 1699) oder β-Piperidino-β-phenyl-acrylsäure-nitril (Syst. No. 3038) mit verd. Säuren (MOU., L., *C. r.* **143**, 553; **144**, 492; *Bl.* [3] **35**, 1182, 1184, 1185; [4] **1**, 1065). Aus 5-Phenyl-isoxazol (Syst. No. 4196) beim Übergießen mit alkoh. Natriumäthylat oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (CL., ST., *B.* **24**, 135). Beim Erhitzen von 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4309) (SALVATORI, *G.* **21**, II, 287; GARELLI, *G.* **22** I, 140). Beim Kochen von Benzoylcyanessigsäure-methylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Syst. No. 1337) mit 80 Tln. Wasser (BARTHE, *C. r.* **106**, 1418) oder von Benzoylcyanessigsäure-äthylester mit 120 Tln. Wasser (HALLER, *Bl.* [2] **45**, 271; **48**, 23). — Flache Prismen oder Blättchen (aus heißem Wasser). Riecht bei Zimmertemperatur schwach, beim Erwärmen angenehm aromatisch (CL., *B.* **42**, 61 Anm. 1). F: 80,5° (korr.) (H., *Bl.* [2] **48**, 23). Wenig löslich in kaltem Wasser und in Petroläther (H., *Bl.* [2] **48**, 23), leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol (OBRÉGIA, *A.* **266**, 326). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Kalilauge β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-nitril (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1128). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol γ-Phenyl-propylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (GARELLI, *G.* **22** I, 142). Bildet beim Stehen mit konz. Schwefelsäure Benzoylacetamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (O., *A.* **266**, 332). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge, in NH_3, Essigsäure und Benzoesäure (H., *Bl.* [2] **48**, 23). Liefert in verd. alkal. Lösung mit freiem Hydroxylamin 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid (Syst. No. 4279) (O., *A.* **266**, 329; vgl. MOU., L., *Bl.* [4] **1**, 1084); bei längerem Stehen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (O., *A.* **266**, 331). Beim Erhitzen mit einer ammoniakalischen Lösung von Hydrazinsulfat wird 3-Phenyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3568) gebildet (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 150). Durch Lösen in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol bei 0° entsteht Benzoylacetiminoäthyläther (s. o.) (H., *Bl.* [2] **48**, 24). Bei längerer Einw. der alkoh. Salzsäure wird Äthylbenzoat gebildet (H., *Bl.* [2] **48**, 26). Bei der Einw. von Phenylhydrazin bildet sich neben dem wahren Phenylhydrazon (Syst. No. 2048) durch Umwandlung desselben sein Isomeres, das 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3568) (SEI., *J. pr.* [2] **58**, 135, 138). Mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und Natronlauge in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht die Verbindung $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C[:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN] \cdot CH \\ CO \text{———————} C \cdot OH \end{smallmatrix}$ bezw.

$C_6H_4<\begin{matrix}C[CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN]:CH\\CO \text{———————} CO\end{matrix}$ (Syst. No. 1444) (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129).
— AgC_9H_6ON. Unlöslich in Wasser und Alkohol (H., *Bl.* [2] **48**, 23).

β-Imino-β-phenyl-propionsäure-nitril bezw. **β-Amino-β-phenyl-acrylsäure-nitril** $C_9H_8N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CN$, **„Benzoacetodinitril"**. *B.* Beim Eintragen von 2 At.-Gew. Natrium in die Lösung von 2 Mol.-Gew. Acetonitril und etwas über 1 Mol.-Gew. Benzonitril in absol. Äther; der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und durch Wasser zersetzt (HOLZWART, *J. pr.* [2] **39**, 242). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86° (H.). — Liefert mit Brom oder Bromcyan in Benzol β-Bromimino-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_6H_5\cdot C(:NBr)\cdot CH_2\cdot CN$ (s. u.) (v. MEYER, *J. pr.* [2] **70**, 561). Leitet man Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Benzoacetodinitril und erhitzt den durch Wasserzusatz entstehenden Niederschlag mit alkoh. Natron, so entsteht eine in Nadeln krystallisierende bei 144° schmelzende Verbindung $C_{18}H_{12}ON_2$ (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 106). Benzoacetodinitril wird von verd. Salzsäure in NH_3 und ω-Cyan-acetophenon zerlegt (H., *J. pr.* [2] **39**, 243 Anm.). Gibt mit Amylnitrit in Äther das Salz $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NO)\cdot C(:N\cdot O\cdot NH_4)\cdot CN$ (Syst. No. 1314) und α-Oximino-benzoylessigsäure-nitril $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$ (Syst. No. 1314) (LUBLIN, *B.* **37**, 3468; vgl. v. M., *J. pr.* [2] **52**, 108). Liefert in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin 3-Phenyl-isoxazolon-(5)-imid (Syst. No. 4279) (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 123; vgl. MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [4] **1**, 1084). Gibt mit Resorcin in Gegenwart von Chlorwasserstoff 7-Oxy-4-phenyl-cumarin [1]) (Syst. No. 2515) (v. M., *J. pr.* [2] **67**, 342). 2 Mol.-Gew. Benzoacetodinitril kondensieren sich mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff zu 4-Methyl-2.6-diphenyl-3.5-dicyan-pyridindihydrid (Syst. No. 3297) (v. M., *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 514). In analoger Weise erfolgt mit Benzaldehyd Kondensation zu 2.4.6-Triphenyl-3.5-dicyan-pyridindihydrid (Syst. No. 3301) (v. M., *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 512; vgl. v. M., *J. pr.* [2] **52**, 107). Mit Benzalacetophenon in Gegenwart von Natriumäthylatlösung entsteht 2.4.6-Triphenyl-3-cyan-pyridin (Syst. No. 3270) (v. M., *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 530). Mit äquimolekularer Menge Acetessigester in Gegenwart von Chlorwasserstoff (E. v. M., *J. pr.* [2] **70**, 560) oder von Piperidin (E. v. M., *J. pr.* [2] **78**, 524) erfolgt Bildung von 4-Oxy-2-methyl-6-phenyl-5-cyan-pyridin (Syst. No. 3344). Benzoacetodinitril gibt mit Benzoylchlorid in Äther Benzoylbenzoacetodinitril (s. u.) (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 119). Liefert in absol. Äther mit Carbanil die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$ (Syst. No. 1628) (HÜBNER, *J. pr.* [2] **79**, 67; vgl. v. M., *J. pr.* [2] **52**, 106). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat das Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäurenitrils $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 2049) (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 107). Diazobenzolimid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung liefert das Nitril und Amid der 1.5-Diphenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3903) (v. M., *C.* **1908** II, 594; *J. pr.* [2] **78**, 533).

Benzoylbenzoacetodinitril $C_{16}H_{12}ON_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot C:N\\NC\cdot HC\cdot C(C_6H_5)(OH)\end{matrix}$ (?). *B.* Aus 14 g Benzoacetodinitril, gelöst in absol. Äther, und 14 g Benzoylchlorid (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 119). — Seideglänzende Nädelchen (aus Eisessig). F: 250°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien. — Wird beim Erhitzen mit konz. Kalilauge oder konz. Salzsäure auf 160° nicht verändert.

β-Bromimino-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_9H_7N_2Br = C_6H_5\cdot C(:NBr)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus Benzoacetodinitril in Benzollösung durch Brom (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **70**, 560). — Nadeln (aus Wasser). F: 114°.

Benzoylchloressigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g Benzoylessigsäureäthylester und 14 g SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* **22** II, 41). — Flüssig. Kp_{40}: 191—195°. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ω-Chlor-acetophenon, Benzoesäure und Chloressigsäure.

2-Nitro-benzoylessigsäure $C_9H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verrühren der Natriumverbindung des α-[2-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylesters mit wäßr. Chlorammoniumlösung und Ammoniak und Verseifung des entstandenen 2-Nitro-benzoylessigsäure-äthylesters durch 2—3-tägiges Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure (NEEDHAM, PERKIN, *Soc.* **85**, 152, 154). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 117—120° (Zers.) (N., P.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in warmem Benzol, fast unlöslich in kaltem Petroläther (N., P.). — Liefert beim Kochen mit Wasser CO_2 und 2-Nitro-acetophenon (N., P.). Läßt sich durch Erwärmen mit wäßr. Ätzalkali und einem Reduktionsmittel wie Traubenzucker oder Zinkstaub bei Luftzutritt in Indigo überführen (DREYFUS, Clayton Aniline Co., D. R. P. 201108; *C.* **1908** II, 920).

[1]) So formuliert auf Grund der Arbeit von SONN, *B.* **51**, 821, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellbraunes, bei —10° zu einem Harz erstarrendes Öl; leicht löslich in verd. Kalilauge (N., P., *Soc.* **85**, 153). — $KC_{11}H_{10}O_5N$. Gelbe krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{11}H_{10}O_5N)_2$. Grünes Pulver oder violette Krystalle (aus siedendem Toluol). Explodiert beim Erhitzen.

3-Nitro-benzoylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Natriumverbindung des α-[3-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylesters in wäßr. Lösung mit Chlorammonium und Ammoniak auf 40° (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 933). — Rotstichige weiße Prismen (aus Alkohol). F: 78—79°.

4-Nitro-benzoylessigsäure $C_9H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 15-stdg. Erwärmen von 50 g 4-Nitro-phenylpropiolsäure-äthylester mit 2—3 kg 80—85%iger Schwefelsäure auf 35—40° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* **49**, 443). Der Äthylester entsteht beim Erwärmen des α-[4-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylesters mit 10—15 Tln. 10%igem alkoh. Ammoniak, oder beim Erwärmen der Natriumverbindung dieses Esters in konz. wäßr. Lösung mit je 1 Mol.-Gew. Chlorammonium und Ammoniak auf 40° (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 931). Der Äthylester entsteht auch neben anderen Produkten beim Erwärmen von 4-Nitro-benzaldehyd mit Diazoessigester auf 60—80° (SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2572). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 135° (P., BE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Petroläther, weniger in Benzol (P., BE.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rötlich-braun gefärbt (P., BE.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich, mit Alkalien, oder mit verd. Schwefelsäure in CO_2 und 4-Nitro-acetophenon (P., BE.). — Die Salze sind unbeständig (P., BE.).

Methylester $C_{10}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer Suspension der 4-Nitro-benzoylessigsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* **49**, 444). — Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Soc.* **49**, 445; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 594). F: 106—107° (P., B.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Petroläther (P., B.). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlich-violett gefärbt (P., B.). — $NaC_{10}H_8O_5N$. Gelbe Krystalle. Unzersetzt löslich in Wasser (P., B.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer Suspension der 4-Nitro-benzoylessigsäure in überschüssigem absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff bei höchstens 20°; man gießt nach 2 Stdn. auf Eis und schüttelt das Gemisch mit Äther aus (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* **49**, 447). Weitere Bildungen des Äthylesters s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus 1 Tl. Benzol + 2 Tln. Petroläther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Soc.* **49**, 447; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 595). F: 74—76° (P., BE.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther (P., BE.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlich-violett gefärbt (P., BE.). — Die Natriumverbindung gibt mit Jod in Äther α.α'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-bernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 1360) (P., BE.). — $NaC_{11}H_{10}O_5N$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmeckt sehr bitter. Unzersetzt löslich in heißem Wasser (P., BE.).

3.5-Dinitro-benzoylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_7N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-[3.5-Dinitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester bei der Einw. von alkoh. Ammoniak (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **69**, 461). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 73°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in organischen Mitteln außer Ligroin.

2. ***α-Oxo-β-phenyl-propionsäure, Phenacetylameisensäure, Phenylbrenztraubensäure, Benzylglyoxylsäure, α-Oxo-hydrozimtsäure*** bezw. ***α-Oxy-β-phenyl-acrylsäure, Benzalglykolsäure, α-Oxy-zimtsäure*** $C_9H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH{:}C(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 241, 242. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus α-Benzimino-hydrozimtsäure (S. 683) beim Kochen mit Kalilauge oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120°, bis die feste Säure ölig geworden ist (PLÖCHL, *B.* **16**, 2817; ERLENMEYER jun., *A.* **271**, 165). Entsteht in kleiner Menge neben Phenylglycidsäure $C_6H_5\cdot HC\overset{O}{—}CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2576) beim Behandeln der hochschmelzenden β-Brom-β-phenyl-milchsäure (S. 257) mit alkoholischem Kali (PL.; vgl. ERL., *A.* **271**, 149). Aus Phenylglycidsäure durch heiße konz. Salzsäure (ERL., *B.* **33**, 3002). Beim Kochen von Phenyloxalessigsäure-diäthylester (Syst. No. 1337) mit 10%iger Schwefelsäure (W. WISLICENUS, *B.* **20**, 592). — *Darst.* Man kocht 100 g Phenylcyanbrenztraubensäureester $C_6H_5\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1337) mit 800 ccm verd. Schwefelsäure (2 Tle. Wasser auf 1 Tl. konz. Schwefelsäure) 12 Stdn. am Rückflußkühler; wenn die Flüssigkeit farblos geworden, läßt man erkalten, wobei das aufschwimmende Öl zu einem Kuchen erstarrt, während aus der Flüssigkeit farblose Blättchen krystallisieren; man nimmt den Kuchen, welcher größtenteils aus α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-

γ-butyrolacton (Syst. No. 2483) besteht, heraus und filtriert die Blättchen, welche Phenylbrenztraubensäure sind, ab (ERL., ARBENZ, *A.* **333**. 228). — Blättchen (aus Chloroform). Schmilzt unter Entwicklung von CO_2 bei 154—155° (PL.), 153° (WI.). Fast unlöslich in kaltem Ligroin, sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (PL.), ziemlich leicht in heißem Chloroform und heißem Benzol (WI.). Fügt man zu einer Eisenchloridlösung eine äther. Lösung von Phenylbrenztraubensäure, so tritt an der Berührungsstelle ein grüner Ring auf; beim Schütteln färbt sich die ganze Eisenchloridlösung dunkelgrün; bei längerem Stehen geht die grüne Färbung in eine gelbe über, kann aber durch Schütteln wieder hervorgerufen werden (ERL., *B.* **33**, 3002; vgl. PL.). — Phenylbrenztraubensäure wird von Natriumamalgam in β-Phenyl-milchsäure (S. 256) übergeführt (PL.). Verbindet sich nicht mit HBr (PL.). Liefert beim Kochen mit konz. wäßr. Ammoniak α-Phenacetamino-β-phenyl-propionsäure-amid $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (Syst. No. 1905) (ERL. jun., *B.* **30**, 2977; ERL., KUNLIN, *A.* **307**, 154; vgl. PL., *B.* **16**, 2822). Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2483) (ERL., LUX, *B.* **31**, 2220). Gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd und Natronlauge γ-oxy-α-oxo-$\beta.\gamma$-diphenyl-buttersaures Natrium (Syst. No. 1417) (ERL., *B.* **38**, 3119). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von HCl zu α-Oxo-$\beta.\gamma$-diphenyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2483) (ERL., KNIGHT, *B.* **27**, 2224; vgl. ERL., LUX, *B.* **31**, 2221). Die Kondensation von Phenylbrenztraubensäure mit Cuminol in Gegenwart von HCl führt bei Winterkälte zu zwei stereoisomeren α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-γ-butyrolactonen (Syst. No. 2483), bei 30—50° dagegen nur zu der niedrig schmelzenden Form dieser Lactone (ERL., KEHREN, *A.* **333**, 238, 250). Ähnlich führt die Kondensation mit Anisaldehyd in Gegenwart von HCl zu α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-γ-butyrolacton (Syst. No. 2536) (ERL., LATTERMANN, *A.* **333**, 268), die mit Piperonal zu zwei stereoisomeren α-Oxo-β-phenyl-γ-[3.4-methylendioxy-phenyl]-γ-butyrolactonen (Syst. No. 2960) (ERL., BRAUN, *A.* **333**, 254). Phenylbrenztraubensäure gibt mit Benzaldehyd und Anilin 4.5-Dioxo-1.2.3-triphenyl-pyrrolidin (Syst. No. 3225) mit Benzaldehyd und β-Naphthylamin die Diphenyl-naphthocinchoninsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3272) (BORSCHE, *B.* **42**, 4076). — Phenylbrenztraubensäure wird im Organismus des Hundes völlig verbrannt (KNOOP, *B. Ph. P.* **6**, 158). Wird vom menschlichen Organismus bei Alkaptonurie zu Homogentisinsäure (S. 407) oxydiert (NEUBAUER, FALTA, *H.* **42**, 88).

[Formel: CO_2H, $\cdot C_6H_5$, $\cdot C_6H_5$, N]

α-Acetimino-β-phenyl-propionsäure, α-Acetimino-hydrozimtsäure bezw. α-Acetamino-β-phenyl-acrylsäure, α-Acetamino-zimtsäure $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus β-Oxy-α-amino-β-phenyl-propionsäure und Essigsäureanhydrid oder aus Benzaldehyd, Glykokoll, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid das 2-Methyl-4-benzal-oxazolon $C_6H_5\cdot CH:C—N=C\cdot CH_3$ / $OC——O$ (Syst. No. 4280) dar und erwärmt dieses mit Natronlauge bis zur Lösung (ERLENMEYER jun., FRÜSTÜCK, *A.* **284**, 47; vgl. ERL., *A.* **337**, 266). — Krystalle mit 2 Mol. H_2O. Verliert das Krystallwasser bei 100°; schmilzt wasserhaltig bei 185—186°, wasserfrei unter Zersetzung bei 190—191° (ERL., F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (ERL., F.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen mit Natronlauge unter Bildung von NH_3 und Phenylbrenztraubensäure ab (ERL., F.).

α-Benzimino-β-phenyl-propionsäure, α-Benzimino-hydrozimtsäure bezw. α-Benzamino-β-phenyl-acrylsäure, α-Benzamino-zimtsäure, Benzalhippursäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus Benzaldehyd, Hippursäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade das 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon (Syst. No. 4284) dar und löst dieses in Natronlauge auf dem Wasserbade (ERLENMEYER jun., *A.* **275**, 3, 9; vgl. PLÖCHL, *B.* **16**, 2815, 2817; ERL., *A.* **337**, 267). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 385; *J.* **1883**, 1177). Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung (P.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (P.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1854,5 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* **1904 I**, 1548). — Zersetzt sich beim Schmelzen unter Bildung von 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon und Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292) (ERL., *A.* **275**, 10). Wird beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° in Benzamid und α-Phenacetamino-β-phenyl-propionsäure-amid $C_{17}H_{18}O_2N_2$ übergeführt (ERL., *B.* **30**, 2976; ERL., KUNLIN, *A.* **307**, 151). Zerfällt beim Erwärmen mit Natronlauge in Phenylbrenztraubensäure (P.) und Benzamid (ERL., *A.* **271**, 165). Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° Ammoniak, Benzoesäure, Phenylbrenztraubensäure und α-Oxo-β-phenyl-γ-benzyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2483) (P.; ERL., KNIGHT, *B.* **27**, 2223; ERL., LUX, *B.* **31**, 2220; ERL., KUNLIN, *A.* **307**, 161). Geht durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon über (ERL., *A.* **275**, 10).

α-Phenacetimino-β-phenyl-propionsäure, α-Phenacetimino-hydrozimtsäure bezw. α-Phenacetamino-β-phenyl-acrylsäure, α-Phenacetamino-zimtsäure $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.*

Man erwärmt Phenacetursäure (Bd. IX, S. 439) mit Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und läßt das hierbei entstandene 2-Benzyl-4-benzal-oxazolon (Syst. No. 4284) mehrere Tage mit Wasser stehen oder erwärmt es mit Natronlauge auf dem Wasserbade (ERLENMEYER jun., *B.* **31**, 2239; ERL., KUNLIN. *A.* **307**, 165; vgl. ERL., *A.* **337**, 266). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BRUHNS, *A.* **307**, 167; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 269). F: 186°; schwer löslich in Wasser, Benzol, kaltem Alkohol und Äther, leichter in siedendem Alkohol (ERL., K.). — Wird von Natriumamalgam in verd. Sodalösung zu α-Phenacetamino-β-phenyl-propionsäure reduziert (ERL., *B.* **31**, 2239; ERL., K.). — Natriumsalz. Schwer löslich (ERL., *B.* **31**, 2239; ERL., K.).

α-Oximino-β-phenyl-propionsäure, Phenylbrenztraubensäure-oxim $C_9H_9O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine alkal. Lösung von Phenylbrenztraubensäure mit der äquimolekularen Menge von in Soda gelöstem salzsaurem Hydroxylamin (ERLENMEYER jun., *A.* **271**, 167). — Löslich in Benzol, Alkohol und Äther. — $AgC_9H_8O_3N$. Weißer Niederschlag.

α-Benzimino-β-phenyl-propionsäure-äthylester, α-Benzimino-hydrozimtsäure-äthylester bezw. **α-Benzamino-β-phenyl-acrylsäure-äthylester, α-Benzamino-zimtsäure-äthylester, Benzalhippursäure-äthylester** $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2,4 g 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon mit 12 g absol. Alkohol und 1,2 g konz. Schwefelsäure (ERLENMEYER jun., *A.* **275**, 11). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°.

α-Oximino-β-phenyl-propionsäure-äthylester, Phenylbrenztraubensäureäthylester-oxim $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylacetessigester, Äthylnitrit und Natriumäthylat (DIECKMANN, GROENEVELD, *B.* **33**, 600 Anm. 2). — Prismen oder Nadeln (aus Ligroin). F: 57—58°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin, schwer in Wasser.

α-Imino-β-phenyl-propionsäure-amid, α-Imino-hydrozimtsäure-amid bezw. **α-Amino-β-phenyl-acrylsäure-amid, α-Amino-zimtsäure-amid** $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäureester oder α-Brom-zimtsäure-amid mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr (BAUCKE, *R.* **15**, 131). — Tafeln (aus Alkohol). F: 172°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

α-Benzimino-β-phenyl-propionsäure-amid, α-Benzimino-hydrozimtsäure-amid bezw. **α-Benzamino-β-phenyl-acrylsäure-amid, α-Benzamino-zimtsäure-amid, Benzalhippursäure-amid** $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 266. — *B.* Aus 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon-(5) und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade (ERL., *B.* **33**, 2036; vgl. ERL., *A.* **337**, 266). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. Reichlich löslich in heißem Alkohol, Wasser und Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Äther und Ligroin. — Durch Einw. von Natronlauge entsteht 2-Phenyl-4-benzal-glyoxalon-(5) (Syst. No. 3573). Sehr beständig gegen Mineralsäuren.

α.β-Dibrom-α-m-kresoxy-β-phenyl-propionsäure-methylester, m-Kresyläther-α.β-dibrom-β-phenyl-milchsäure-methylester $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CBr(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Silbersalz der α-m-Kresoxy-zimtsäure (S. 304) mit CH_3I auf dem Wasserbade und behandelt den α-m-Kresoxy-zimtsäure-methylester im siedenden Methylalkohol mit Brom (OGLIALORO, FORTE, *G.* **20**, 510). — Tafeln. F: 109°.

α.β-Dibrom-α-p-kresoxy-β-phenyl-propionsäure-methylester, p-Kresyläther-α.β-dibrom-β-phenyl-milchsäure-methylester $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CBr(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Silbersalz der α-p-Kresoxy-zimtsäure (S. 304) mit CH_3I auf dem Wasserbade und behandelt den α-p-Kresoxy-zimtsäure-methylester in siedendem Methylalkohol mit Brom (OGLIALORO, FORTE, *G.* **20**, 512). — Tafeln. F: 124—125°.

2-Nitro-phenylbrenztraubensäure $C_9H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* und *Darst.* Man löst 46 g Natrium in 920 g absol. Alkohol, gibt eine Mischung von 146 g Oxalsäure-diäthylester und 137 g 2-Nitro-toluol hinzu und digeriert 3 Tage bei 35—40°; die alsdann dickflüssige dunkelrote Reaktionsmasse versetzt man unter Vermeidung von Erwärmung mit 187,5 g 20%iger Salzsäure, verdunstet den Alkohol im Wasserbade, extrahiert den Rückstand mehrmals mit Äther und entzieht letzterem die Nitrophenylbrenztraubensäure durch mehrmaliges Durchschütteln mit 5%iger Natronlauge; aus ihrer alkalischen Lösung fällt man die Hauptmenge der Säure durch Salzsäure als bald erstarrendes Öl aus und gewinnt den Rest durch Ausäthern (REISSERT, *B.* **30**, 1036; D. R. P. 92794; *Frdl.* **4**, 160). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 115° und schmilzt bei ca. 121°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin; die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief smaragdgrün gefärbt; die

Salze sind leicht zersetzlich, die Lösungen der Alkalisalze tief braunrot gefärbt (R., *B.* **30**, 1037). — Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu 2-Nitro-benzaldehyd und 2-Nitrobenzoesäure, die mit Wasserstoffsuperoxyd nur zu 2-Nitro-phenylessigsäure, die mit Kaliumdichromat allein oder mit Kaliumdichromat und $10^{0}/_{0}$iger Schwefelsäure zu 2-Nitro-benzaldehyd und 2-Nitro-phenylessigsäure (R., *B.* **30**, 1041). Durch Einw. von Chlorkalk entsteht unter anderen Produkten eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_6N_2$ (s. u.) (R., *B.* **30**, 1044). Brom in Alkali liefert 2-Nitro-benzalbromid (Bd. V, S. 335) (R., *B.* **30**, 1043). Zinkstaub und Essigsäure reduzieren zu Indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254), Natriumamalgam zu 1-Oxy-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254), (R., *B.* **30**, 1045). 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure gibt in Natronlauge mit salzsaurem Hydroxylamin-2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-oxim (s. u.) (R., *B.* **41**, 3813). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure bei ca. 60° entsteht (nicht isolierbare) α-Oxo-β-oximino-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CO_2H$, die sehr schnell in 2-Nitro-benzonitril und Oxalsäure zerfällt (R., *B.* **41**, 3812; KALLE & Co., D. R. P. 210563; *C.* **1909** II, 78; vgl. R., *B.* **30**, 1039). Erwärmen mit konz. Schwefelsäure führt zu 2-Nitro-phenylessigsäure (R., *B.* **30**, 1041). 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure wird durch Erhitzen mit wäßr. Alkali zum größten Teil in 2-Nitro-toluol und Oxalsäure gespalten, gleichzeitig entstehen in geringer Menge Isatin und 2.2'-Dinitro-dibenzyl (R., *B.*, **30**, 1038). 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd durch HCl α-Oxo-γ-phenyl-β-[2-nitro-phenyl]-γ-butyrolacton (Syst. No. 2483) (ERLENMEYER jun., ARBENZ, *A.* **333**, 235). Gibt mit Benzalanilin in Alkohol auf dem Wasserbade 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-[2-nitro-phenyl]-pyrrolidin (Syst. No. 3225) (BORSCHE, *B.* **42**, 4082), mit Benzal-β-naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbade die Phenyl-[2-nitro-phenyl]-naphthocinchoninsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3272); analog verläuft auch die Reaktion mit Formaldehyd und β-Naphthylamin (B.).

CO_2H; $\cdot C_6H_4\cdot NO_2$; N; $\cdot C_6H_5$.

Verbindung $C_{16}H_{12}O_6N_2$, vielleicht $\beta.\gamma$-Dioxo-$\alpha.\delta$-bis-[2-nitro-phenyl]-butan, 2.2'-Dinitro-diphenacetyl $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Man löst 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure in Natronlauge und läßt die Lösung langsam in eine gekühlte Chlorkalklösung einfließen (REISSERT, *B.* **30**, 1044). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer auch in den meisten anderen Lösungsmitteln.

α-Oximino-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure-oxim $C_9H_8O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure in $10^{0}/_{0}$iger Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin (REISSERT, *B.* **41**, 3813). — Nädelchen (aus verd. Sodalösung durch Salzsäure). F: 161° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, löslich in Äther, sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, Petroläther. — Gibt beim Erhitzen für sich auf 160° oder durch Kochen mit Wasser 2-Nitro-benzylcyanid, in letzterem Falle neben 2-Nitro-phenylessigsäure-amid. Wird durch Mineralsäuren in der Hitze unter Rückbildung der 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure gespalten.

4-Nitro-phenylbrenztraubensäure $C_9H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol, Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (ähnlich der Darstellung der 2-Nitro-verbindung) (REISSERT, *B.* **30**, 1047; D. R. P. 92794; *Frdl.* **4**, 160). — Orangegelbe, 1 Mol. Essigsäure haltende Krystalle (aus Eisessig). Die Krystallessigsäure entweicht bei 100°. Schmilzt essigsäurefrei nach vorherigem Sintern bei 194°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich in Eisessig, schwer in Wasser, sehr schwer in Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroin. Die wäßr. Lösung der Säure wird durch $FeCl_3$ bläulichgrün gefärbt. Die wäßr.-alkal. Lösungen sind noch viel stärker gefärbt als bei der 2-Nitroverbindung. — Gibt bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Nitro-benzoesäure. — $Ca(C_9H_6O_5N)_2$. Hellgelbe Kryställchen. Verpufft beim Erhitzen.

Phenylthioacetyl-ameisensäure bezw. **α-Sulfhydryl-β-phenyl-acrylsäure, α-Mercapto-zimtsäure** $C_9H_8O_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CS\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:C(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Erwärmen von 1 Tl. Benzalrhodaninsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C \text{———} S \\ OC\cdot NH\cdot CS \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit 25 Tln. $20^{0}/_{0}$igem Barytwasser auf dem Wasserbade, neben Rhodanwasserstoff; man fällt die Lösung durch Salzsäure (BONDZYŃSKI, *M.* **8**, 350). — Krystalle. F: 119° (B.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2, Benzol und Ligroin (B.). Setzt man einem Gemisch aus α-Mercapto-zimtsäure und Wasser einige Tropfen stark verd. Eisenchloridlösung hinzu und dann NH_3, so entsteht eine tiefsmaragdgrüne Färbung (ANDREASCH, *M.* **10**, 81). — Wird von Jod in Gegenwart von Wasser zu Distyryldisulfid-dicarbonsäure (S. 305) oxydiert (B.). — Die Salze sind meist amorph (B.). — $Ag_2C_9H_6O_2S$. Gelblicher amorpher Niederschlag (B.).

eso-Nitro-phenylthioacetylameisensäure bezw. **α-Sulfhydryl-β-[x-nitro-phenyl]-acrylsäure, eso-Nitro-α-mercapto-zimtsäure** $C_9H_7O_4NS = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CS\cdot CO_2H$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt 10 g Benzalrhodaninsäure (Syst. No. 4298) allmählich in ein eiskaltes Gemisch aus 100 g Salpetersäure (D: 1,4) und 150 g konz. Schwefelsäure ein; nach zweitägigem Stehen fällt man mit Wasser, filtriert, löst in Alkohol, kocht mit Bariumcarbonat und zersetzt das Bariumsalz mit Salzsäure (BONDZYŃSKI, *M.* **8**, 355). — Krystalle (aus Alkohol). F: 240°. — $Ba(C_9H_6O_4NS)_2$. Nadeln.

α-Phenylmercapto-α-benzamino-β-phenyl-monothiopropionsäure-S-phenylester (?) $C_{28}H_{23}O_2NS_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(S\cdot C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot S\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus gleichen Mengen 2-Phenyl-4-benzal-oxazolon (Syst. No. 4284) und Thiophenol mit wenig Diäthylamin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 468). — Nadeln (aus Benzol). F: 156—157°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

3. ***β-Oxo-α-phenyl-propionsäure, Phenyl-formyl-essigsäure*** bezw. ***β-Oxy-α-phenyl-acrylsäure, Phenyl-oxymethylen-essigsäure*** $C_9H_8O_3 = OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Phenyl-formyl-essigsäure-methylester bezw. **Phenyl-oxymethylen-essigsäure-methylester** $C_{10}H_{10}O_3 = OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$.

a) α-Form. Besitzt Enol-Konstitution[1]). — *B.* Bei der Einw. von metallischem Natrium auf ein Gemisch von Phenylessigsäuremethylester und Ameisensäuremethylester in Äther bildet sich Natriumphenylformylessigsäuremethylester (s. u.) (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 398; BÖRNER, Dissert. [Würzburg 1899], S. 18; *C.* **1900** I, 122); aus der Natriumverbindung erhält man den Phenylformylessigsäuremethylester in seiner α-Form, wenn man die wäßr. Lösung allmählich mit Schwefelsäure ansäuert, die abgeschiedene ölige Fällung in Äther aufnimmt, den Äther verdunstet, den Rückstand im Vakuum destilliert und erkalten läßt (Bö., Diss. [Würzburg 1899], S. 19); trägt man dagegen die wäßr. Lösung der Natriumverbindung in überschüssige, eiskalte, verd. Schwefelsäure ein, so scheidet sich die β-Form des Phenylformylessigsäuremethylesters ab (Bö., Diss. [Würzburg 1899], S. 34). — Die α-Form des Phenylformylessigsäuremethylesters bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 40—42°; Kp_{10}: 121°; Kp_{14}: 130,5°; Kp_{18}: 133°; Kp_{23}: 138° (Bö., Diss., S. 20); Kp_{14}: 135—136° (BI., CL., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther (Bö., Diss., S. 21). Absorbiert ziemlich stark elektrische Wellen (Bö., Diss., S. 21). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ violette Färbung (BI., CL., S.; Bö., Diss., S. 20). — Wandelt sich nicht freiwillig in die β-Form um (Bö., Diss., S. 21). Liefert mit Phenylisocyanat das Carbanilsäurederivat $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1625) (Bö., Diss., S. 35). Verhält sich gegen Phenylhydrazin wie der Phenylformylessigsäure-äthylester (S. 687) (Bö., Diss., S. 45). Reagiert mit N.N-Diphenyl-hydrazin in methylalkoholischer Lösung unter Bildung des entsprechenden Diphenylhydrazons (Syst. No. 2048) (Bö., Diss., S. 51).

$NaC_{10}H_9O_3$. Pulver. F: 80°; sehr leicht löslich in Methylalkohol und Wasser; leicht zersetzlich (Bö., Diss., S. 22). — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2$. Krystallisiert aus Methylalkohol in hellgrünen Nadeln, die zwei Mol. $CH_3\cdot OH$ enthalten; sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. Schmilzt bei 194—196° (Bö., Diss., S. 25). — $CH_3\cdot O\cdot Cu\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blaugrün, unlöslich (Bö., Diss., S. 26). — $C_2H_5\cdot O\cdot Cu\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Vierseitige Tafeln (Bö., Diss., S. 27). — $Ni(C_{10}H_9O_3)_2$. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, unlöslich in Äther (Bö., Diss., S. 28). Krystallisiert aus Methylalkohol in hellgrünen Nädelchen, die $1^1/_2$ Mol. $CH_3\cdot OH$ enthalten und sich oberhalb 275° unter Schwarzfärbung zersetzen (Bö., Diss., S. 29). — $Co(C_{10}H_9O_3)_2$. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Äther (Bö., Diss., S. 30). Krystallisiert aus Methylalkohol in hellrosa gefärbten Nadeln, die $1^1/_2$ Mol. $CH_3\cdot OH$ enthalten und bei 265° unter Zersetzung schmelzen (Bö., Diss., S. 30).

b) β-Form. Besitzt Enol-Konstitution und ist als geometrisch isomer mit der α-Form aufzufassen[2]). *B.* s. bei der α-Form. — Flockiger Niederschlag vom Schmelzpunkt 84—85° oder Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 72—74°[3]) (Bö., Diss. [Würzburg 1899], S. 34, 67). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform, schwieriger in Benzol (Bö.,

---

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] W. WISLICENUS, *A.* **413**, 208, 222; DIECKMANN, *B.* **50**, 1375.

[2]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] W. WISLICENUS, *A.* **413**, 222; DIECKMANN, *B.* **50**, 1378.

[3]) Nach W. WISLICENUS (*A.* **413** [1917], 236) wird der Schmelzpunkt der β-Form durch den Gehalt an α-Form erniedrigt; für Präparate, die keine $FeCl_3$-Reaktion mehr zeigten, fand W. WI. den Schmelzpunkt 91—93°. Nach DIECKMANN (*B.* **50** [1917], 1375) wird der Schmelzpunkt der β-Form auch durch Spuren von Alkali herabgesetzt; bei Ausschluß von Alkali wurde in Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas der Schmelzpunkt zu 105° gefunden.

Diss., S. 35). Reagiert nicht mit $FeCl_3$ (Bö., Diss., S. 34). — Wandelt sich bei längerem Stehen unter Gelbfärbung und teilweiser Verflüssigung in die α-Form um (Bö., Diss., S. 34). Reagiert mit Phenylisocyanat schwieriger als die α-Form (Bö., Diss., S. 37).

Semicarbazon des Phenyl-formyl-essigsäure-methylesters $C_{11}H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenylformylessigsäure-methylesters und salzsaurem Semicarbazid in wäßr. Lösung (Börner, Diss. [Würzburg 1899], S. 48; *C.* **1900** I, 122). — Krystalle (aus Wasser). F: 159—160°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen auf 170—173° entsteht 4-Phenyl-1-aminoformyl-pyrazolon-(5) $H_2N \cdot CO \cdot N \begin{cases} N : CH \\ CO \cdot \overset{|}{C}H \cdot C_6H_5 \end{cases}$ (Syst. No. 3568).

Phenyl-formyl-essigsäure-äthylester bezw. **Phenyl-oxymethylen-essigsäure-äthylester** $C_{11}H_{12}O_3 = OHC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $HO \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) α-Form. Besteht zum größten Teil aus Enolform[1]). — *B.* Bei der Einw. von Natrium bezw. Natriumäthylat auf ein Gemisch von Phenylessigsäureäthylester und Ameisensäureäthylester in Äther bildet sich Natrium-phenylformylessigsäure-äthylester; durch Ansäuern der in kaltem Wasser aufgenommenen Natriumverbindung mit verd. Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdunsten des ätherischen Auszuges erhält man ein Gemisch der α- und β-Form des Phenylformylessigsäure-äthylesters (W. Wislicenus, *B.* **20**, 2931; **28**, 771; *A.* **291**, 164); übersäuert man dagegen die wäßr. Lösung der Natriumverbindung in sehr kleinen Portionen und in eben gefrierendem Zustande mit einer ebenso tief abgekühlten verd. Schwefelsäure, so wird die γ-Form ausgefällt (Börner, Dissertation [Würzburg 1899], S. 15, 65; *C.* **1900** I, 122; W. Wi., *A.* **312**, 37); fällt man eine Lösung der Natriumverbindung mit CO_2, so erhält man ein Öl, das bald erstarrt und dann bei ca. 50° (unscharf) schmilzt (s. S. 689 unter d)) (Michael, *B.* **39**, 203). — Die α-Form entsteht auch aus der β-Form (S. 688) beim Erwärmen auf 70° oder auch beim Lösen in Chloroform oder Benzol (W. Wi., *A.* **291**, 160, 169, 176), oder aus der γ-Form (S. 689) beim Schmelzen (W. Wi., *A.* **312**, 37). — *Darst.* Man gibt 38 g Ameisensäureäthylester und 71 g Phenylessigsäureäthylester unter zeitweiser Kühlung zu 10 g mit 400 g absol. Äther übergossenem Natriumdraht, läßt einen Tag stehen, schüttelt dann zweimal mit kaltem Wasser aus und extrahiert die mit verd. Schwefelsäure angesäuerte, wäßr. Lösung zweimal mit Äther; man verdunstet den filtrierten, ätherischen Auszug im Vakuum, löst den Rückstand in 9—10 Tln. Alkohol und fällt durch Kupferacetat (auf je 10 g Rohester 5,5 g Kupferacetat, gelöst in der 20-fachen Menge Wasser); das ausgeschiedene Kupfersalz zersetzt man durch verd. Schwefelsäure und schüttelt die α-Form mit Äther aus (W. Wi., *A.* **291**, 164). — Flüssig. Kp_{15}: 135° (W. Wi., *A.* **291**, 165); Kp_{16}: 139—140° (Brühl, *Ph. Ch.* **34**, 35); Kp_{25}: 146° (W. Wi., *A.* **291**, 165). D_{15}^{15}: 1,12435; D_{20}^{20}: 1,12045 (W. H. Perkin, *A.* **291**, 167, 185). $D_4^{18,3}$: 1,1209; $D_4^{22,7}$: 1,1129 (Brühl, *Ph. Ch.* **34**, 34). Unlöslich in Wasser, mit organischen Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar (W. Wi., *A.* **291**, 167). Einfluß auf das Drehungsvermögen von Diäthyl-d-tartrat: Patterson, Mc Millan, *Soc.* **91**, 519. $n_\alpha^{22,7}$: 1,52909; $n_\beta^{22,7}$: 1,54821; $n_\gamma^{22,7}$: 1,56069 (Brühl, *Ph. Ch.* **34**, 34). Refraktion und Dispersion in Chloroform und in Alkohol: Brühl, *A.* **291**, 219; *Ph. Ch.* **34**, 34, 48 [2]). Magnetische Molekularrotation: W. H. Perkin, *A.* **291**, 185. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1318,7 Cal.; bei konstantem Druck: 1319,8 Cal. (Stohmann, R. Schmidt, *A.* **291**, 172). Dielektrizitätskonstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 953. Zeigt starke Absorption für schnelle, elektrische Schwingungen, die mit zunehmender Umwandlung in die β-Form geringer wird und nach vollständiger Umwandlung sehr gering ist (Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 953; W. Wi., *A.* **312**, 35). Löslich in Alkalien (W. Wi., *B.* **28**, 771). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt (W. Wi., *B.* **20**, 2932). Einfluß verschiedener organischer Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaktion: W. Wi., *B.* **32**, 2837. — Die reine α-Form verändert sich nicht beim Liegen im geschlossenen Rohre; läßt man sie indessen mit einem Kryställchen der β-Form in Berührung, so wandelt sie sich allmählich in die feste β-Form um (W. Wi., *A.* **291**, 160). Schneller erfolgt diese Umwandlung, wenn man die in verd. kalter Natronlauge gelöste α-Form in der Kälte in überschüssige verd. Schwefelsäure eintropfen läßt (W. Wi., *A.* **291**, 168). Verfährt man bei der Fällung besonders vorsichtig, indem man sehr kleine Mengen der wäßr.-alkal. Lösung der α-Form und sehr tiefe Temperaturen anwendet und plötzlich mit eiskalter Schwefelsäure übersäuert, so wird die γ-Form erhalten (Bö., Diss., S. 15, 65; W. Wi., *A.* **312**, 37). Bestimmung der Geschwindigkeit der Umwandlung in die β-Form durch Messung der Veränderungen des Drehungsvermögens von Lösungen der α-Form in Diäthyl-d-tartrat: Patterson, Mc Millan, *Soc.* **91**,

---

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] W. Wislicenus, *A.* **389**, 265; Scheiber, Herold, *A.* **405**, 307. Die α-Form ist nach K. H. Meyer, *B.* **45**, 2863, zu 76%, nach Dieckmann, *B.* **50**, 1375, zu 90% enolisiert.

[2]) Vgl. dagegen die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von Michael, Fuller, *A.* **391**, 279 und W. Wislicenus, *A.* **413**, 221.

519. Verbindet sich nicht mit wasserfreier Blausäure (Bö., Diss., S. 57). Beim Erwärmen mit etwa 50%iger Schwefelsäure tritt Spaltung ein in CO_2, Alkohol und Phenylacetaldehyd [letzterer kondensiert sich unter Einw. der Schwefelsäure sofort zu 2-Phenyl-naphthalin] (Bö., Diss., S. 14, 62). Zerfällt beim Kochen mit verd. Natronlauge in Alkohol, Phenylessigsäure und Ameisensäure (W. Wi., *B.* **20**, 2932). Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 160° (W. Wi., *A.* **291**, 191) oder bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Acetylchlorid unter Rückfluß (Michael, Murphy, *A.* **363**, 101) Phenyl-acetoxymethylenessigsäure-äthylester (S. 306). Versetzt man in absol. Äther suspendierten Natrium-phenylformylessigsäure-äthylester in der Kälte mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so erhält man die flüssige Form des Phenyl-benzoyloxymethylen-essigsäure-äthylesters (S. 306) (W. Wi., *A.* **312**, 46), daneben entsteht die feste Form des Phenyl-benzoyloxymethylen-essigsäure-äthylesters (S. 307), wenn man bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die in Äther suspendierte Natriumverbindung nicht kühlt (W. Wi., *A.* **312**, 47). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die in Wasser gelöste Natriumverbindung wird fast ausschließlich die feste Form des Phenyl-benzoyloxymethylen-essigsäure-äthylesters erhalten (W. Wi., *A.* **291**, 194; W. Wi., *A.* **312**, 47). Beim Digerieren molekularer Mengen der Natriumverbindung und 3-Nitro-benzoylchlorids in Äther bei niederer Temperatur wird Phenyl-[3-nitro-benzoyloxymethylen]-essigsäure-äthylester vom Schmelzpunkt 101—102° erhalten; läßt man die Einw. des 3-Nitrobenzoylchlorids auf die Natriumverbindung in siedendem Äther vor sich gehen, so wird daneben in geringer Menge der stereoisomere Phenyl-[3-nitro-benzoyloxymethylen]-essigsäure-äthylester vom Schmelzpunkt 117—118° gebildet; letzterer wird allein erhalten, wenn man die Lösung der Natriumverbindung in der zehnfachen Menge kalten Wassers unter Kühlung und anhaltendem Schütteln mit der berechneten Menge 3-Nitro-benzoylchlorids versetzt (W. Wi., *A.* **312**, 49). Die Einw. von Natrium-phenylformylessigsäure-äthylester auf S-Äthyl-isothioharnstoff in alkal. Lösung führt zu 2-Äthylthio-4-oxo-5-phenyl-pyrimidin-dihydrid-(3.4) (Syst. No. 3635) (Wheeler, Bristol, *Am.* **33**, 460). Gibt beim Vermischen mit Anilin ein öliges Reaktionsprodukt [wahrscheinlich β-Anilino-α-phenyl-acrylsäure-äthylester], das beim Erhitzen auf ca. 260° unter Abspaltung von Alkohol in 4-Oxy-3-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) übergeht (Bö., Diss., S. 37). Analog verläuft die Reaktion mit p-Toluidin oder p-Xylidin (Bö., Diss., S. 38, 41). Die α-Form des Phenylformylessigsäureäthylesters liefert mit Phenylisocyanat das Carbanilsäurederivat $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1625) (W. Wi., *A.* **291**, 200). Beim Erhitzen molekularer Mengen des α-Esters mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht 1.4-Diphenyl-pyrazolon-(5) (W. Wi., *B.* **20**, 2932). Läßt man die Lösung molekularer Mengen des Esters mit Phenylhydrazin in Alkohol oder Äther in der Kälte eindunsten, so erhält man entweder 1.4-Diphenyl-pyrazolon-(5) oder das Phenylhydrazon des Phenylformylessigsäure-äthylesters (Syst. No. 2048); daneben wurden aus der alkoh. Lösung das Phenylhydrazid der Phenylformylessigsäure (Syst. No. 2048) und geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Verbindung [gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 155—156°, deren Lösung in konz. Schwefelsäure weder durch $FeCl_3$, noch durch $K_2Cr_2O_7$ gefärbt wird] abgeschieden (W. Wi., *B.* **28**, 773). Reagiert sowohl für sich, als auch in methylalkoholischer oder in benzolischer Lösung mit N.N-Diphenylhydrazin unter Bildung des entsprechenden Diphenylhydrazons (Syst. No. 2048) (Bö., Diss., S. 52).

$NaC_{11}H_{11}O_3$. *B.* Aus 8 g auf 80° erwärmten α-Ester, gelöst in 150 ccm absol. Äther, und 1 g Natriumdraht (W. Wi., *A.* **291**, 204). Kugelige Krystalle. F: ca. 120°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt, das trockne Salz dagegen tiefblau. — $Cu(C_{11}H_{11}O_3)_2$. Grüner krystallinischer Niederschlag. Krystallisiert aus heißem Alkohol mit 2 Mol. Alkohol in grünen Nädelchen. F: 171—173°; unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Äther (W. Wi., *A.* **291**, 211).

b) β-Form. Ist nach Börner (Dissertation [Würzburg 1899], S. 16, 68) als lockere Molekularverbindung von α-Form mit γ-Form (S. 689) aufzufassen [1]). — *B.* s. bei der α-Form. — Blättchen (aus Chloroform). Schmilzt gegen 70° (W. Wi., *A.* **291**, 169; vgl. W. Wi., *A.* **312**, 37) unter Umwandlung in den α-Ester (W. Wi., *A.* **291**, 169). D: 1,271 (I. Traube, *A.* **291**, 170). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Methylal, etwas weniger leicht in Äther, noch weniger in Chloroform, Benzol, Petroläther und CCl_4 (W. Wi., *A.* **291**, 170). Einfluß auf das Drehungsvermögen von Diäthyl-d-tartrat: Patterson, Mc Millan, *Soc.* **91**, 518. Refraktion und Dispersion in Methylal, Methylalkohol und Äthylalkohol: Brühl, *A.* **291**, 219; *Ph. Ch.* **34**, 34, 52 [2]). Magnetische Molekularrotation: W. H. Perkin, *A.* **291**, 186. Molekulare Ver-

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] W. Wislicenus, *A.* **389**, 269; K. H. Meyer, *B.* **45**, 2863; Scheiber, Herold, *A.* **405**, 309 und Dieckmann, *B.* **49**, 2214.

[2]) Vgl. dagegen nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] Michael, Fuller, *A.* **391**, 279 und W. Wislicenus, *A.* **413**, 221.

brennungswärme bei konstantem Volumen: 1315,5 Cal.; bei konstantem Druck: 1316,4 Cal (STOHMANN, R. SCHMIDT, *A.* **291**, 172). Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 953. Zeigt sehr geringe Absorption für schnelle elektrische Schwingungen (DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 953; W. WI., *A.* **312**, 35). Löslich in Alkalien (W. WI., *B.* **28**, 772). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid anfänglich nicht gefärbt, erst nach einigem Stehen der Lösung tritt die Färbung allmählich auf (W. WI., *A.* **291**, 173). Einfluß verschiedener organischer Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaktion: W. WI., *B.* **32**, 2837. — Die β-Form verändert sich nicht beim Liegen im geschlossenen Rohre; im offenen Gefäß verflüssigt sie sich allmählich, indem teilweise Zersetzung, teilweise Umwandlung in die α-Form erfolgt (W. WI., *A.* **291**, 160, 169). Geht in Chloroform oder Benzol in die α-Form über (W. WI., *A.* **291**, 161, 177). Verhält sich bei den meisten Reaktionen, z. B. gegen Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Phenylhydrazin, Diphenylhydrazin wie die α-Form (Bö., Diss., S. 8, 9, 41). Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Benzoylameisensäure oxydiert (v. PECHMANN, *B.* **25**, 1054; vgl. W. WI., *B.* **28**, 772 Anm.). Lagert in wenig glatter Reaktion Blausäure an unter Bildung des entsprechenden Cyanhydrins (α-Phenyl-β-cyan-hydracrylsäure-äthylester, S. 514) (Bö., Diss., S. 57). Zerfällt beim Kochen mit verd. Natronlauge wie der α-Ester in Alkohol, Phenylessigsäure und Ameisensäure (W. WI., *B.* **20**, 2934). Liefert mit Phenylisocyanat das Carbanilsäurederivat $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1625), jedoch in geringerem Maße als die α-Form (W. WI., *A.* **291**, 201; *A.* **312**, 35; vgl. indessen MICHAEL, *B.* **39**, 204).

c) γ-Form. Besitzt Enol-Konstitution und ist als geometrisch isomer mit der α-Form aufzufassen[1]). — *B.* s. bei der α-Form. — Schmilzt gegen 100° (W. WI., *A.* **312**, 37). Löslich in Alkalien (W. WI., *A.* **312**, 37). Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$; beim Schmelzen entsteht die α-Form (Bö., Diss. [Würzburg 1899], S. 16, 69; *C.* **1900 I**, 122; W. WI., *A.* **312**, 37). — Reagiert nicht mit Phenylisocyanat (W. WI., *A.* **389**, [1912], 278).

d) Präparat von Michael[2]). *B.* s. bei der α-Form. — Schmilzt nicht sehr scharf bei etwa 50° (MICHAEL, *B.* **39**, 203). — Geht beim Schmelzen in die α-Form über.

Semicarbazon des Phenyl-formyl-essigsäure-äthylesters $C_{12}H_{15}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Esters und salzsaurem Semicarbazid (BÖRNER, Dissertation [Würzburg 1899], S. 49; *C.* **1900 I**, 123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°. Löslich in Alkohol, heißem Benzol, Chloroform und Wasser, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Geht beim Erhitzen auf etwa 170—173° in 4-Phenyl-1-aminoformyl-pyrazolon-(5) über.

Phenyl-formyl-essigsäure-l-menthylester bezw. **Phenyl-oxymethylen-essigsäure-l-menthylester** $C_{19}H_{26}O_3 = OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $HO\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Phenylessigsäure-l-menthylester mit Ameisensäure-l-menthylester (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1494) oder Ameisensäure-äthylester (COHEN, BRIGGS, *P. Ch. S.* No. 254) in Äther (L., H.; C., B.). — Prismen oder Pyramiden (aus Ligroin). Ist triboluminescent (L., H.). F: 82—83° (L., H.), 82—84° (C., B.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (L., H.). $[\alpha]_D$ (in 2%iger alkoh. Lösung): —64,9°; $[\alpha]_D$ (in 2%iger Chloroformlösung): —74,6°; fällt nach einigen Tagen auf —71,3° (L., H.); $[\alpha]_D^{18}$ (2 g Substanz in 100 ccm Alkohol): —63,9°; $[\alpha]_D^{18}$ (ca. 3 g Substanz in 100 ccm Chloroform): —72,6° (C., B.). Mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung gibt die Lösung des Esters in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther oder Ligroin eine schwache Violettfärbung, in Benzol, Chloroform oder Essigester anfänglich keine Färbung (C., B.). — Mit Hydroxylamin entsteht ein öliges Oxim; Kochen mit Phenylhydrazin führt zur Bildung von 1.4-Diphenyl-pyrazolon-(5) (L., H.). — $NaC_{19}H_{25}O_3$. Platten (aus Benzol + absol. Alkohol) (L., H.). — $Cu(C_{19}H_{25}O_3)_2$. Grüne Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 92—95° (Zers.); leicht löslich in Ligroin, Benzol, CS_2 (L., H.).

Phenyl-formyl-essigsäure-nitril, α-Formyl-benzylcyanid bezw. **Phenyl-oxymethylen-essigsäure-nitril, α-Oxymethylen-benzylcyanid** $C_9H_7ON = OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ bezw. $HO\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Ameisensäureester, Benzylcyanid und Natrium (W. WISLICENUS, *A.* **291**, 202). Aus Ameisensäureester und Benzylcyanid durch Natriumalkoholat unter Äther bei Ausschluß von Wasser und Alkohol (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 331). — Blätter (aus Alkohol). F: 157—158° (WA., SCH.), 165—166° (CLAISEN bei W. WI.). Löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther (WA.,

---

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] K. H. MEYER, *B.* **45**, 2863; SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 309; W. WISLICENUS, *A.* **413**, 225; DIECKMANN, *B.* **50**, 1378.

[2]) Ist nach W. WISLICENUS (*A.* **389** [1912], 269, 272) ebenso wie die β-Form ein Gemisch oder eine lockere Molekularverbindung von α- und γ-Form. Nach DIECKMANN (*B.* **49** [1916], 2214) liegt in dem Präparat von MICHAEL die γ-Form vor; sein von dieser abweichendes Verhalten ist durch den Gehalt an Alkali bedingt.

Sch.). Dielektrizitätskonstante: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 310; *B.* **30**, 964. Zeigt geschmolzen starke, im festen Zustande keine Absorption für schnelle elektrische Schwingungen (Drude, *B.* **30**, 964). Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (Wa., Sch.), $FeCl_3$ gibt in starker Verdünnung in alkoh. oder wäßr. Lösung blauviolette Färbung (Wa., Sch.). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu Benzoesäure oxydiert (Wa., Sch.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (Wa., Sch.). Beim Leiten von getrocknetem Ammoniakgas über geschmolzenes Phenylformylessigsäure-nitril entsteht die Verbindung $NH[CH:C(CN)\cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 1906) (Wa., Sch.). Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung β-Oximino-α-phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) (Wa., Sch.). Wird durch Alkalien und NH_3 schon in der Kälte leicht in Benzylcyanid und Ameisensäure gespalten (Wa., Sch.). Konz. Salzsäure liefert bei 130—140° Phenylessigsäure, NH_3 und CO (Wa., Sch.). Beim Erwärmen mit PCl_5 auf ca. 130° entsteht die Verbindung $C_{18}H_{10}N_2$ (s. u.) (Wa., Sch.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Phenylformyl-essigsäure-nitril in überschüssiger Natronlauge unter Kühlung (Wa., Sch.) oder auf die in Äther suspendierte oder in Wasser gelöste Natriumverbindung des Phenyl-formyl-essigsäure-nitrils (W. Wi., Wolff, *A.* **316**, 334) wird Phenyl-[benzoyloxy-methylen]-essigsäure-nitril (S. 307) gebildet (Wa., Sch.; W. Wi., Wo.). Beim Leiten von Methylamindampf durch geschmolzenes Phenylformylessigsäure-nitril entsteht die Verbindung $CH_3\cdot N[CH:C(C_6H_5)\cdot CN]_2$ (Syst. No. 1906) (Wa., Sch.). Beim Versetzen der alkoh. Lösung des Phenylformyl-essigsäure-nitrils mit der äquimolekularen Menge salzsauren Methylamins in Wasser entsteht β-Methylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) (Wa., Sch.). Gibt mit Anilin β-Phenylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril (Syst. No. 1652) (Wa., Sch.). Liefert mit Phenylisocyanat die Verbindung $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1625) (W. Wi.).

Verbindung $C_{18}H_{10}N_2$. *B.* Aus α-Oxymethylen-benzylcyanid (S. 689) durch Erwärmen mit PCl_5 (Walther, Schickler, *J. pr.* [2] **55**, 340). — Nadeln. Sintert bei 182°; schmilzt bei 186—187°. Löslich in Benzol, schwer löslich in absol. Alkohol.

β-Methylimino-α-phenyl-propionsäure-nitril bezw. **β-Methylamino-α-phenyl-acrylsäure-nitril** $C_{10}H_{10}N_2 = CH_3\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)CN$. *B.* Aus α-Oxymethylen-benzylcyanid und salzsaurem Methylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (Walther, Schickler, *J. pr.* [2] **55**, 338). — Nadeln. F: 73—75°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.

β-Oximino-α-phenyl-propionsäure-nitril bezw. **β-Hydroxylamino-α-phenyl-acrylsäure-nitril** $C_9H_8ON_2 = HO\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ bezw. $HO\cdot NH\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus α-Oxymethylen-benzylcyanid durch salzsaures Hydroxylamin in Alkohol (Walther, Schickler, *J. pr.* [2] **55**, 342). — Nadeln oder Tafeln. F: 98°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Konz. Salzsäure spaltet in Hydroxylamin, NH_3 und Phenylessigsäure.

[4-Chlor-phenyl]-formyl-essigsäure-nitril, 4-Chlor-α-formyl-benzylcyanid bezw. **[4-Chlor-phenyl]-oxymethylen-essigsäurenitril, 4-Chlor-α-oxymethylen-benzylcyanid** $C_9H_6ONCl = OHC\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CN$ bezw. $HO\cdot CH:C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Beim Eintragen eines Gemenges von trocknem Ameisensäureäthylester und 4-Chlor-benzylcyanid in eine Suspension von trocknem Natriumäthylat in Äther unter Kühlung (von Walther, Hirschberg, *J. pr.* [2] **67**, 393). — Krystalle (aus sehr viel heißem Wasser). F: 159—161°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. Gibt mit $FeCl_3$ eine blaue bis violette Färbung. Die wäßr. Lösung reagiert sauer. — Reduziert $AgNO_3$. Zersetzt sich mit NaOH und NH_3.

α.β-Dibrom-β-acetoxy-α-phenyl-propionsäure-äthylester, Acetyl-α.β-dibrom-tropasäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_4Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CHBr\cdot CBr(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenyl-acetoxymethylenessigsäure-äthylester (S. 306), gelöst in CS_2, und 2 At.-Gew. Brom unter Kühlung (W. Wislicenus, *A.* **291**, 191). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 67°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

4. ***2¹-Oxo-2-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Acetyl-benzoesäure, Acetophenon-carbonsäure-(2)*** $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Gemischen aus rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf Benzoylchlorid oder Benzoesäure (Karslake, Huston, *Am. Soc.* **31**, 481). Aus Benzoylessigsäure-o-carbonsäure (Syst. No. 1337) beim Schmelzen oder bei längerem Kochen mit Wasser (Gabriel, Michael, *B.* **10**, 1554). Aus Phthalylessigsäure (Syst. No. 2619) beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (Ga., M., *B.* **10**, 1555). Bei gelindem Erwärmen von 3-Methylen-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C{=}CH_2\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2464) [aus Phthalylessigsäure (Syst. No. 2619) bei der Destillation im Vakuum] mit Kalilauge (Ga., *B.* **17**, 2524). — Krystalle (aus Wasser). F: 114—115° (Ga., M., *B.* **10**, 1554).

— Erhitzt man 20 g Acetophenon-carbonsäure-(2) mit 20 g Brom in 120 ccm Eisessig auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Bromfärbung, dampft die Flüssigkeit im Vakuum bei ca. 60° ein, kocht den sirupösen Rückstand mit Chloroform auf und kühlt die Lösung in Eis ab, so scheidet sich ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2) (S. 693) aus (GA., *B.* **40**, 72). Nach demselben Verfahren wird bei Verwendung von 40 g Brom auf 20 g Acetophenon-carbonsäure-(2) in 160 ccm Eisessig ω.ω-Dibrom-acetophenon-carbonsäure-(2) erhalten (GA., *B.* **40**, 78). Erhitzt man 1 Tl. Acetophenon-carbonsäure-(2) mit 1 Tl. Brom in 20 Tln. Eisessig im verkorkten Rohr bis auf 100°, dampft die entfärbte Lösung anfangs über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade ein und nimmt den Rückstand mit warmem Alkohol auf, so scheidet sich beim Erkalten 3-Brommethylen-phthalid $C_6H_4<\overset{C=CHBr}{\underset{CO}{}}>O$ ab; aus dem Filtrat wird durch Wasserzusatz ein Öl abgeschieden; kocht man dieses Öl mit Wasser, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr stechend riechen, so scheidet sich nach dem Erkalten 3-Formyl-phthalid (Syst. No. 2479) ab (GA. M., *B.* **11**, 1010, 1012; GA., *B.* **17**, 2526). Liefert, in konz. Schwefelsäure gelöst, bei längerem Stehen die Verbindung $C_{18}H_{14}O_5$ (s. u.) (GA., *B.* **17**, 2667) und die Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ (s. u.) (ROSER, *B.* **17**, 2620; GA., *B.* **17**, 2666). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf 100° die Verbindung $C_{15}H_{17}O_2N_3$ (s. u.) (GA., *B.* **18**, 1258). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung der Acetophenon-carbonsäure-(2) mit einer Lösung schwefelsauren Hydrazins in fünffach-normaler Salzsäure entsteht Methylphthalazon $C_6H_4<\overset{C(CH_3):N}{\underset{CO\text{——}NH}{}}$ (Syst. No. 3568) (GA., NEUMANN, *B.* **26**, 705). Beim Destillieren mit Methylamin entsteht N-Methyl-methylen-phthalimidin $C_6H_4<\overset{C=CH_2}{\underset{CO}{}}>N\cdot CH_3$ (Syst. No. 3184); analog entsteht beim Erhitzen mit Benzylamin auf 100° N-Benzyl-methylen-phthalimidin (Syst. No. 3184); beim Erhitzen mit Glykokoll entsteht N-Carboxymethyl-methylen-phthalimidin (Syst. No. 3184) (GA., GIEBE, *B.* **29**, 2519, 2521). Schmeckt süß (GA., M., *B.* **10**, 1554). — $AgC_9H_7O_3$. In Wasser ziemlich lösliche Nadeln (GA., M., *B.* **10**, 1554). — $AgC_9H_7O_3 + 2H_2O$. Prismen, die bei 120° verkohlen (K., H.). — $Sr(C_9H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Schüppchen (K., H.). — $Ba(C_9H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle (K., H.). — $Pb(C_9H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Schüppchen, die bei 130° verkohlen (K., H.).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_5$ („Diacetophenoncarbonsäure") = $C_{17}H_{13}O_3\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ (s. u.) bei 1—2-tägigem Stehen von 1 Tl. Acetophenon-carbonsäure-(2) mit 15 Tln. konz. Schwefelsäure (GABRIEL, *B.* **17**, 2667). — Kryställchen (aus sehr verd. Essigsäure). F: 132—135°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig. Leicht löslich in Alkalien. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ (s. u.) über.

Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$. *B.* Entsteht bei längerem Stehen einer Lösung von Acetophenon-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (ROSER, *B.* **17**, 2620; GABRIEL, *B.* **17**, 2666) neben der Verbindung $C_{18}H_{14}O_5$ (s. o.) (G.). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 213—215° (R.), 215—216,5° (G.). Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure (R.). — Liefert mit Hydroxylamin ein Oxim (s. u.) (G.).

Oxim der Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ (s. o.), $C_{18}H_{13}O_4N = C_{18}H_{12}O_3{:}N\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 150—160° (GABRIEL, *B.* **17**, 2666). — Krystallkörner (aus verd. Essigsäure). F: 179—180°.

Verbindung $C_{18}H_{17}O_2N_3$. *B.* Durch 14-stdg. Erhitzen von Acetophenon-carbonsäure-(2) mit überschüssigem, alkoh. Ammoniak auf 100° und nachfolgendes Eindampfen auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* **18**, 1258). — Nadeln, die bei 204—210° unter Aufschäumen zu einer zähen Masse zusammensintern. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Liefert, in Eisessig gelöst und mit KNO_2 versetzt, eine bei 245—247° schmelzende, gelbe Nitrosoverbindung. Löst sich in siedendem Anilin unter Ammoniakentwicklung.

Jodmethylat des Hydrazons der Acetophenon-carbonsäure-(2) $C_{10}H_{13}O_2N_2I = CH_3\cdot C[{:}N\cdot NH_2]\cdot C_6H_4\cdot CO_2H + CH_3I$. *B.* Bei der Methylierung von Methylphthalazon $C_6H_4<\overset{C(CH_3):N}{\underset{CO\text{——}NH}{}}$ (Syst. No. 3568) in Gegenwart von KOH (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3032 Anm.). — Krystalle (aus warmem Wasser). Schmilzt bei 201° unter Aufschäumen.

Jodäthylat des Hydrazons der Acetophenon-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{15}O_2N_2I = CH_3\cdot C({:}N\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H + C_2H_5I$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben Methyl-äthyl-phthalazon $C_6H_4<\overset{C(CH_3):N}{\underset{CO\text{——}N\cdot C_2H_5}{}}$ aus Methylphthalazon (Syst. No. 3568) mit C_2H_5I, Natronlauge und Alkohol (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 706). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 188—189°, dabei in Methylphthalazon, C_2H_5I und H_2O zerfallend. Leicht löslich in Alkalien.

Acetophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 5 g Acetophenon-carbonsäure-(2) mit 50 ccm Alkohol und 5 Tropfen konz. Salzsäure auf 100° (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2521). — Öl. Kp: 279°. — Liefert bei zweitägigem Stehen mit Hydroxylamin in alkoh.-wäßr. Lösung die Verbindung $C_6H_4\langle{C(CH_3):N \atop CO——O}$ (Syst. No. 4279) (G., *B.* **16**, 1995).

Essigsäure-[acetophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Acetophenon-carbonsäure-(2) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* **14**, 920). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 70,5° bis 71°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, CS_2, Ligroin; unlöslich in Alkalien.

Acetophenon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_9H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf Acetophenon-carbonsäure-(2) (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 482). — Öl. Löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch Wasser, besonders leicht beim Erwärmen, in die freie Säure übergeführt.

Acetophenon-carbonsäure-(2)-amid $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf Acetophenon-carbonsäure-(2)-chlorid (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* **31**, 482). — Prismen (aus Wasser). F: 116,5°.

Acetophenon-carbonsäure-(2)-äthylamid bezw. 1-Oxy-3-oxo-1-methyl-2-äthyl-isoindolin $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4\langle{C(CH_3)\cdot OH \atop CO}\rangle N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-phthalimid und Methylmagnesiumbromid in Äther; man zersetzt mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure (SACHS, LUDWIG, *B.* **37**, 387). — Blättchen (aus Wasser von 70°). F: 93—94° (Zers.). Schwer löslich in Äther, sonst leicht löslich; unlöslich in Alkalien.

2-Chloracetyl-benzoesäure, ω-Chlor-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Phthalylchloressigsäure (Syst. No. 2619) und einer mit dieser isomeren Säure vom Schmelzpunkt 215—216° (Syst. No. 2619) beim Erwärmen von 2-Trichloracryloyl-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure; man trennt das Säuregemisch, indem man es mit Natriumacetat kocht und die so erhaltene Lösung mit Salzsäure ansäuert, wobei nur ω-Chlor-acetophenon-carbonsäure-(2) in Lösung bleibt, aus der sie nach Filtration ausgeäthert wird (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 378, 389). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 118—119°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Benzin. — Geht beim Chlorieren in Sodalösung in ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon-carbonsäure-(2) über.

Methylester $C_{10}H_9O_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure (Z., C., *A.* **255**, 390). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78—79°.

2-Dichloracetyl-benzoesäure, ω.ω-Dichlor-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_6O_3Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt β.β-Dichlor-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 696) mit Methylalkohol, gibt ganz allmählich konz. Kalilauge hinzu und fällt dann mit HCl (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2399). Beim Eintropfen konz. Natronlauge in die gekühlte, methylalkoholische Lösung von 3-Dichlormethylen-phthalid $C_6H_4\langle{CO \atop C{=}CCl_2}\rangle O$ (Syst. No. 2464) (Z., COOKSEY, *A.* **255**, 384). Beim Versetzen von 3-Dichlornitromethyl-phthalid $C_6H_4\langle{CO \atop CH \cdot CCl_2(NO_2)}\rangle O$ in Methylalkohol mit methylalkoholischem Kali unter Kühlung (Z., *A.* **268**, 295). — Prismen (aus Benzol). F: 126° (Z.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol, schwer in Benzin (Z., G.). — Beim Chlorieren in Sodalösung entsteht ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon-carbonsäure-(2) (Z., G.). Wird durch unterbromige Säure in ω.ω-Dichlor-ω-brom-acetophenon-carbonsäure-(2) übergeführt (Z., G.). Geht bei vorsichtigem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in 3-Dichlormethylen-phthalid über (Z., C.).

Methylester $C_{10}H_8O_3Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2399). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, weniger in Äther.

2-Trichloracetyl-benzoesäure, ω.ω.ω-Trichlor-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_5O_3Cl_3 = CCl_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Lösung des β.β-Dichlor-α.γ-diketo-hydrindens (Bd. VII, S. 696) in Gegenwart überschüssiger Sodalösung (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2397). Durch energische Einw. von Chlorkalklösung auf 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 721), neben anderen Produkten (Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 737, 744). Beim Einleiten von Chlor in ω-Chlor-acetophenon-

carbonsäure-(2) (S. 692) in überschüssiger Sodalösung (Z., COOKSEY, *A.* **255**, 390). Entsteht auf gleiche Weise auch aus ω.ω-Dichlor-acetophenon-carbonsäure-(2) (S. 692) (Z., GE.). Beim Durchleiten von Chlor durch eine erwärmte Lösung von Phthalylessigsäure (Syst. No. 2619) in verd. Eisessig (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 1556). Durch Erhitzen der 2-Trichloracetyl-phenyldichloressigsäure mit Sodalösung (Z., EGLY, *A.* **300**, 200). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 142° (Z, GE.), 144° (GA., M.). — Zerfällt durch Alkalien sofort in Chloroform und Phthalsäure (GA., M.; Z., GE.).

Methylester $C_{10}H_7O_3Cl_3 = CCl_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 127—128° (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 391).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-dichloracetyl-benzoesäure, 3.4.5.6.ω.ω-Hexachlor-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_2O_3Cl_6 = CHCl_2\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt unter Methylalkohol befindliches Perchlor-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 697) bei 0° mit einem Gemisch aus konz. Kalilauge und Methylalkohol (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 264). — Nadeln (aus Ligroin). F: 192—193°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin, unlöslich in Wasser. — Beim Einleiten von Chlor in die sodaalkalische Lösung entsteht Perchloracetophenon-carbonsäure-(2).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-trichloracetyl-benzoesäure, Perchloracetophenon-carbonsäure-(2) $C_9HO_3Cl_7 = CCl_3\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 3.4.5.6.ω.ω-Hexachlor-acetophenon-carbonsäure-(2) in überschüssiger Sodalösung (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 265). — Krystallkörner. F: 240—241°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — Natronlauge erzeugt Tetrachlorphthalsäure.

2-Bromacetyl-benzoesäure, ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 20 g Acetophenon-carbonsäure-(2) mit 20 g Brom in 120 ccm Eisessig auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Bromfärbung, dampft die Flüssigkeit im Vakuum bei ca. 60° ein, kocht den sirupösen Rückstand mit Chloroform auf und kühlt die Lösung in Eis ab (GABRIEL, *B.* **40**, 72). — Nadeln oder Tafeln (aus Eisessig oder Chloroform). F: 127—128° (G., *B.* **40**, 72). — Erhitzt man ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2) mit bromwasserstoffgesättigtem Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100°, so erhält man beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade 3-Brommethylen-phthalid; bei freiwilligem Verdunstenlassen 3-Brom-3-brommethyl-phthalid (Syst. No. 2463) (G., *B.* **40**, 73). Gibt beim Schütteln mit $^1/_{10}$-normalem Kali oder beim Kochen mit Wasser 3-Formyl-phthalid (Syst. No. 2479) (G., *B.* **40**, 72, 74). Wird ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2) unter Kühlung in wäßr. Ammoniak gelöst, die anfangs gelbe, dann himbeerrot gewordene Lösung so lange mit verd. Bromwasserstoffsäure versetzt, als noch Trübung erfolgt, im Vakuum bei 50° eingedampft und der durch Wasser vom NH_4Br befreite Rückstand in siedendem Methylalkohol gelöst, so erhält man beim starken Einengen geringe Mengen einer Verbindung $C_9H_7O_2N$ vom Schmelzpunkt 205—207° (s. bei 3-Iminomethyl-phthalid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\cdot CH{:}NH\\CO\end{matrix}\right\rangle O$, Syst. No. 2479) (G., *B.* **40**, 4231). Liefert, mit eiskalter 2%iger KCN-Lösung durchgeschüttelt, die Verbindung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\right\rangle O \quad \begin{matrix}-CH(OH)\cdot C(OH)-\\ CN\end{matrix} \quad O\left\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2903) (G., *B.*, **40**, 78, 4232).

Methylester $C_{10}H_9O_3Br = CH_2Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2) unter Kühlung (GABRIEL, *B.* **40**, 73, 4227). — Prismen (aus Alkohol). F: 61—62° (G., *B.* **40**, 73, 4227). Ist unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar (G., *B.* **40**, 4227). — Durch Einw. von NaOH in Methylalkohol entsteht 3-Formyl-phthalid (G., *B.* **40**, 4227). Liefert in methylalkoholischer Lösung mit NH_3 3-Iminomethyl-phthalid (Syst. No. 2479) (G., *B.* **40**, 4228). Beim sukzessiven Behandeln mit wäßr. Ammoniak und mit Bromwasserstoff entsteht neben der Verbindung $(C_9H_5ON)_x$ (s. u.) das Hydrobromid des 2-Aminoacetyl-benzamids (G., *B.* **40**, 4229).

Verbindung $(C_9H_5ON)_x$. *B.* Entsteht durch sukzessives Behandeln von ω-Brom-acetophenon-carbonsäure-(2)-methylester mit wäßr. Ammoniak und mit Bromwasserstoffsäure neben dem Hydrobromid des 2-Aminoacetyl-benzamids (GABRIEL, *B.* **40**, 4230). — Orangerote Nadeln (aus 50 Tln. siedendem Anilin). Färbt sich bei 350° dunkelrot; sintert gegen 390°; schmilzt unter schwachem Perlen gegen 415°. Sublimiert in organgeroten flachen Nadeln.

2-Dichlorbromacetyl-benzoesäure, ω.ω-Dichlor-ω-brom-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_5O_3Cl_2Br = CCl_2Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von β.β-Dichlor-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 696) mit unterbromiger Säure (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2400). — F: 150°. Natronlauge spaltet $CHCl_2Br$ ab.

2-Dibromacetyl-benzoesäure, ω.ω-Dibrom-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_6O_3Br_2 = CHBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 20 g Acetophenon-carbonsäure-(2) in 160 ccm Eisessig mit 40 g Brom auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Bromfärbung, dampft die Lösung im Vakuum bei 50—60° ein, löst den sirupösen Rückstand in heißem Chloroform und läßt erkalten (GABRIEL, *B.* **40**, 78). — Tafeln (aus Chloroform). F: 131—132°. Leicht löslich in NH_3. — Die Lösung in Alkali reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen. Beim Kochen mit Wasser entsteht Phthalid-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2619). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 3-Dibrommethylen-phthalid (Syst. No. 2464). Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH:N \cdot OH):N \\ CO \text{———————} O \end{matrix}$ (Syst. No. 4298). Mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} C(CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5):N \\ CO \text{————————} N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3592).

2-Chlordibromacetyl-benzoesäure, ω-Chlor-ω.ω-dibrom-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_5O_3ClBr_2 = CClBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von β-Chlor-β-brom-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 697) mit unterbromiger Säure oder von β.β-Dibrom-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 698) mit unterchloriger Säure (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2400). — F: 153°.

2-Tribromacetyl-benzoesäure, ω.ω.ω-Tribrom-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_5O_3Br_3 = CBr_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Eintropfen von Brom in die alkoh. Lösung des β.β-Dibrom-α.γ-diketo-hydrindens (Bd. VII, S. 698) in Gegenwart überschüssiger Sodalösung (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2400). Beim Erwärmen von Phthalylessigsäure (Syst. No. 2619) mit verd. Eisessig und Brom (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 1555). — Nadeln (aus heißem Wasser), die nach vorherigem Erweichen bei 159,5—160° schmelzen (GA., M.). Nadeln (aus verd. Essigsäure), die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 159—160° schmelzen (Z., GE.). Ist bei 120° wasserfrei (Z., GE.). Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (GA., M.). — Wird durch Alkalien in Bromoform und Phthalsäure gespalten (GA., M.).

2-Nitroacetyl-benzoesäure, ω-Nitro-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_5N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von 3-Nitromethylen-phthalid $C_6H_4 < \begin{matrix} C(:CH \cdot NO_2) \\ CO \end{matrix} > O$ (Syst. No. 2464) mit 33%iger Kalilauge (GABRIEL, *B.* **36**, 574) oder beim Erwärmen von 3-Methoxy-3-nitromethyl-phthalid $C_6H_4 < \begin{matrix} C(O \cdot CH_3)(CH_2 \cdot NO_2) \\ CO \end{matrix} > O$ (Syst. No. 2510) mit verd. Kalilauge auf 60° (G., *B.* **36**, 577). — Blätter (aus 80° warmem Wasser). F: 121,5°. Die Lösung in Alkalien ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure anfangs grünblau, dann indigoblau. — Wird von $SnCl_2$ + HCl in 2.4-Dioxy-isocarbostyril (bezw. 1.4-Dioxy-isochinolin-N-oxyd, Syst. No. 3137) übergeführt. Geht durch Kochen mit Acetanhydrid in 3-Nitromethylen-phthalid über. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entstehen Hydroxylamin und Phthalonsäure (Syst. No. 1336). — $Ag_2C_9H_5O_5N$. Hellgelbes, krystallinisches Pulver; verpufft beim Erhitzen.

5. ***a-Oxo-o-tolylessigsäure, o-Toluylameisensäure, o-Tolylglyoxylsäure*** $C_9H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. Vgl. darüber GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **25**, 793.

6. ***3¹-Oxo-3-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Acetyl-benzoesäure, Acetophenon-carbonsäure-(3)*** $C_9H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit 20%iger Kalilauge (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3408). — Nadeln (aus Wasser). F: 172°. Leicht löslich in kochendem Wasser, Äther und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform.

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Acetophenon-carbonsäure-(3) (R., v. M., *B.* **33**, 3408). — Geruchloses Öl.

Nitril, 3-Cyan-acetophenon $C_9H_7ON = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-acetophenon durch Austausch von NH_2 gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (R., v. M., *B.* **33**, 3407). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 98—99°.

7. ***4¹-Oxo-4-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Acetyl-benzoesäure, Acetophenon-carbonsäure-(4)*** $C_9H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das entsprechende Nitril entsteht aus 4-Amino-acetophenon durch Austausch der Aminogruppe, gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren; man verseift durch mehrstündiges Kochen mit alkoh. Kali (AHRENS, *B.* **20**, 2956). Die freie Säure entsteht neben Terephthalsäure beim Erwärmen von 1 Tl. 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure (S. 272) mit 2 Tln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Tln. H_2SO_4 und 5 Tln.

H_2O; man löst das Rohprodukt in NH_3 und erhält durch Verdunsten zunächst Krystalle von 4-acetyl-benzoesaurem Ammoniak (R. MEYER, *A.* **219**, 260). Neben geringen Mengen von 1.4-Diacetyl-benzol und Terephthalsäure beim Kochen von [Terephthalyl-bis-acetessigsäure]-diäthylester (Syst. No. 1383) mit 35%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 128). Neben 1.4-Diacetyl-benzol und Terephthalsäure beim Kochen von Terephthalyldimalonsäure-tetraäthylester (Syst. No. 1392) mit verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol (INGLE, *B.* **27**, 2527). — Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt bei 200° (R. M.; A.), bei 205° (I.), bei 205° unter Zersetzung (B., H.). Sublimierbar (R. M.). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther (R. M.), Chloroform (B., H.), kaltem Wasser (R. M.), unlöslich in Ligroin (B., H.). — $Cu(C_9H_7O_3)_2 + H_2O$. Amorpher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser krystallinisch wird (R. M.). — $AgC_9H_7O_3$ (R. M.; A.). — $Ba(C_9H_7O_3)_2 + {}^1/_4H_2O$. Blätter (aus heißem Wasser) (R. M.). — $Pb(C_9H_7O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (R. M.).

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man suspendiert Acetophenon-carbonsäure-(4) in Methylalkohol und leitet unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff ein (R. MEYER, *A.* **219**, 264). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 92°. Sublimierbar.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung des Nitrils der Acetophenon-carbonsäure-(4) auf dem Wasserbade (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 133). — Nadeln (aus Wasser). F: 57°. Sehr wenig löslich in warmem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich.

Nitril, 4-Cyan-acetophenon $C_9H_7ON = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon durch Austausch von NH_2 gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (AHRENS, *B.* **20**, 2955). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 60—61°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert mit Hydroxylamin ein Oxim (s. u.). Wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali in NH_3 und Acetophenon-carbonsäure-(4) zerlegt.

Oxim des Nitrils, 4-Cyan-acetophenon-oxim $C_9H_8ON_2 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Bei zweitägigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 4-Cyan-acetophenon (s. o.) mit überschüssigem Hydroxylamin (AHRENS, *B.* **20**, 2956). — Blättchen (aus Wasser). F: 160°.

8. ***a-Oxo-p-tolylessigsäure, p-Toluylameisensäure, p-Tolylglyoxylsäure*** $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Oxalsäureäthylester-chlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid in CS_2 (CLAUS, KROSEBERG, *B.* **20**, 2048), zweckmäßig in Gegenwart von Nitrobenzol (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 363, 367). Der Isoamylester wurde durch Eintragen von 35 g Aluminiumchlorid in ein Gemenge von 60 g Toluol und 50 g Oxalsäure-isoamylester-chlorid hergestellt; durch Eingießen in heißes, alkoh. Kali wurde er zur Säure verseift (ROSER, *B.* **14**, 1750). Die Säure selbst entsteht beim Behandeln von Methyl-p-tolyl-keton mit alkal. Kaliumferricyanidlösung in der Kälte (BUCHKA, IRISH, *B.* **20**, 1763) oder durch Oxydation von Brommethyl-p-tolyl-keton mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 909). — Nadeln (aus Ligroin). F: 96—97° (unkorr.) (BUCH., I.), 97° (BOU.). Kp_{10}: 164° (BOU.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich (CL., K.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (BUCH., I.). — Wird von alkal. $KMnO_4$-Lösung zu p-Toluylsäure bezw. Terephthalsäure oxydiert (CL., K.). Wird durch Natriumamalgam oder durch Zinkstaub und Ammoniak zu p-Tolylglykolsäure (S. 263), durch Jodwasserstoffsäure zu p-Tolylessigsäure (Bd. IX, S. 530) reduziert (CL., K.). Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck p-Toluylaldehyd und p-Toluylsäure (BOU.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in CO und p-Toluylsäure (V.). Liefert mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein bei 144° schmelzendes, krystallisiertes Produkt (BUCH., I.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol entsteht ein nach dem Verdünnen mit Wasser in überschüssigem Benzol mit roter Farbe löslicher Farbstoff (BUCH., I.; vgl. R.). — $NaC_9H_7O_3 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen (CL., K.). — $KC_9H_7O_3$. Blättchen (BUCH., I.). — $AgC_9H_7O_3$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (R.). — $Ca(C_9H_7O_3)_2 + H_2O$. Undeutliche Schuppen (CL., K.). — $Ba(C_9H_7O_3)_2$. Blättchen (CL., K.). — $Ba(C_9H_7O_3)_2 + 8H_2O$. Nadeln (BUCH., I.).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der alkoh. Lösung der p-Tolylglyoxylsäure mit Salzsäure (CLAUS, KROSEBERG, *B.* **20**, 2050). Eine weitere Bildung s. o. bei der Säure. — Flüssig. Kp: 260—270° (CL., K.); Kp_{10}: 148—149° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 367).

Amid $C_9H_9O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die Benzollösung des aus p-Tolylglyoxylsäure und PCl_5 entstandenen Rohchlorids (CL., K., *B.* **20**, 2049, 2050). — Prismen (aus Alkohol). F: 160°.

Nitril, p-Toluylcyanid $C_9H_7ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen des Acetats des p-Toluylformaldoxims (Bd. VII, S. 680) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° (SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3462). — Prismen. F: 52°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. ***γ-Oxo-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzoyl-propionsäure, Propiophenon-ω-carbonsäure*** bezw. ***γ-Oxy-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure, γ-Oxy-styryl-essigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. FITTIG, *A.* **299**, 4. — *B.* Durch 50—60-stdg. Kochen von 1 Tl. Zimtaldehyd mit 100—150 Tln. Wasser, 5—6 Tln. 12%iger Blausäure und 7—8 Tln. konz. Salzsäure (MATSMOTO, *B.* **8**, 1145). Wird leichter und in größerer Menge erhalten durch Kochen von Zimtaldehydcyanhydrin (S. 309) mit verd. Salzsäure (PEINE, *B.* **17**, 2114; FITTIG, GINSBERG, *A.* **299**, 12); bei dieser Reaktion entsteht zunächst α-Oxy-β-benzal-propionsäure (S. 308) (FIT., *A.* **299**, 4, 6); diese lagert sich beim Kochen mit verd. Salzsäure in die isomere β-Benzoyl-propionsäure um (FIT., GINSBERG, *A.* **299**, 23); zur Theorie dieser Umlagerung vgl.: THIELE, SULZBERGER, *A.* **319**, 199; ERLENMEYER jun., *B.* **37**, 3124; *A.* **333**, 205; HOUBEN, *B.* **37**, 3981. β-Benzoyl-propionsäure entsteht durch Kochen der α-Acetoxy-β-benzal-propionsäure mit Salzsäure (TH., SU.). Bei 10-stdg. Erhitzen der Verbindung

$$OC{<}\begin{matrix}NH\text{———}C(CH:CH\cdot C_6H_5)\text{—}N\text{———}CH\text{———}CH:CH\cdot C_6H_5\\ N(C_2H_5)\cdot CO\qquad\qquad OC\cdot N(C_2H_5){>}CO\end{matrix}$$

(Syst. No. 3774) (vgl. GABRIEL, *A.* **350**, 133; PINNER, *A.* **350**, 139) mit einer konz. wäßr. Lösung von Bariumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf 100° (PINNER, SPILKER, *B.* **22**, 689; PINNER, *A.* **350**, 137). Beim Behandeln eines Gemenges von Bernsteinsäureanhydrid und Benzol mit Aluminiumchlorid (BURCKER, *A. ch.* [5] **26**, 435). Das Chlorid entsteht aus Benzol, Succinylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff (CLAUS, *B.* **20**, 1375). β-Benzoyl-propionsäure entsteht aus Benzoylbernsteinsäure-diäthylester (Syst. No. 1338) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **47**, 276). Aus β-Benzoyl-isobernsteinsäure (Syst. No. 1338) beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (KUES, PAAL, *B.* **18**, 3325). β-Benzoyl-propionsäure entsteht auch aus den Alkylester-nitrilen der β-Benzoyl-isobernsteinsäure (Phenacylcyanessigsäure-alkylester) beim Kochen mit Alkalilaugen (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 191; BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 506). Aus den beiden, bei der Einw. von Brom auf Phenylitaconsäure (Bd. IX, S. 899) in Wasser entstehenden Brom-γ-phenyl-paraconsäuren $C_{11}H_9O_4Br$ von den Schmelzpunkten 99° und 144° (Syst. No. 2619) beim Kochen mit Wasser (FIT., LEONI, *A.* **256**, 78, 81). Durch Kondensation von Benzaldehyd mit Äpfelsäure oder Fumarsäure bei Gegenwart von Piperidin (MAYRHOFER, NEMETH, *M.* **24**, 81). Beim Behandeln von α.β-Dibenzoyl-propionsäure-äthylester (S. 832) mit verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 1487). Bei der Reduktion von β-Benzoyl-acrylsäure (S. 726), neben anderen Produkten (v. PECHMANN, *B.* **15**, 889). Durch Einwirkung von Kalilauge auf γ-Phenyl-allen-α-carbonsäure (Bd. IX, S. 638) (DREOGLAW, Ж. **32**, 230; *C.* **1900** II, 329). Bei 1-stdg. Kochen von β.γ-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 540) mit Wasser (FIT., OBERMÜLLER, SCHIFFER, *A.* **268**, 74). Durch Schütteln des Lactons der γ-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot CH_2\\ O\text{——}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2464) mittels verd. Barytlösung (KUGEL, *A.* **299**, 55; vgl. FITTIG, *A.* **299**, 9). Aus dem Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\cdot CH:CH\\ O\text{———}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2464) mittels Salzsäure oder Soda (TH., SU.; E., *B.* **37**, 3127). Durch 2-stdg. Kochen von α-Oxy-γ-phenyl-γ-butyrolacton $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH\\ O\text{———}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2510) mit verd. Salzsäure (E., *B.* **35**, 3768). Durch Einw. von verd. Natronlauge auf β-Brom-γ-phenyl-γ-butyrolacton $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH_2\\ O\text{————}CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2463) (FIT., *A.* **334**, 81; FIT., STADLMAYR, *A.* **334**, 129). Aus Trichlormethyl-styryl-carbinol (Bd. VI, S. 576) durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° oder durch Einw. von 5%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temp. oder durch Kochen mit 10%iger Pottaschelösung (DRB.). Der Äthylester (S. 698) entsteht, wenn man β-Jod-propionsäure-äthylester in Äther mit Magnesium umsetzt, die erhaltene Lösung mit Benzoylbromid erwärmt und das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure bei 0° zerlegt; man verseift den Äthylester mit 2½%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 88). — *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. Bernsteinsäureanhydrid mit 1,5 Tln. $AlCl_3$ in 5 Tln. Benzol 6 Stdn. auf 60°, gibt Wasser und etwas Salzsäure zu, destilliert das Benzol mit Wasserdampf ab, kocht den erstarrten Rückstand mit verd. Natronlauge, fällt aus der Lösung die Bernsteinsäure mit $BaCl_2$ aus und zersetzt das in Lösung verbleibende β-benzoyl-propionsaure Barium durch Zusatz von Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 398).

Nadeln oder Blättchen. Krystallisiert aus Wasser ohne Krystallwasser (FIT., L.; FITT., O., SCH.; FIT., *A.* **299**, 1; FIT., GINSBERG, *A.* **299**, 13). F: 116° (BU.; FIT., L.). Die geschmolzene Substanz färbt sich bei weiterem Erhitzen rot (BU.; KUES, PAAL, *B.* **18**, 3325; FIT.,

L.; Fit., O., Sch.; Fit., *A.* **299**, 13; Kugel). Destilliert teilweise unzersetzt (v. Pe.). Mit Wasserdampf nur spurenweise flüchtig (Trennung von Benzoesäure) (Kapf, Paal). Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (Bu.; Fit., L.; Kugel) und Schwefelkohlenstoff (Fit., Gins., *A.* **299**, 13). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,21 \times 10^{-5}$ (Hantzsch, Miolati, *Ph. Ch.* **10**, 23). — β-Benzoyl-propionsäure zerfällt beim Behandeln mit Chromsäure oder mit Salpetersäure (D: 1,315), sowie beim Schmelzen mit Kali in Propionsäure und Benzoesäure (Bu.). Wird durch Zink und alkoh. Salzsäure (Bu.) oder durch Natriumamalgam zu γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure (S. 267) reduziert (Bu.; v. Pe., Fit., L.; Fit., Gi.). Als Reduktionsprodukt der β-Benzoyl-propionsäure wurde auch eine in Nadeln vom Schmelzpunkt 165° krystallisierende Verbindung erhalten, so bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (v. Pe.) oder mit Natriumamalgam (Fit., L.). Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht β-Brom-β-benzoyl-propionsäure (E. Fischer, Stewart, *B.* **25**, 2560; Bougault, *A. ch* [8] **15**, 494; vgl. Fittig, Ginsberg, *A.* **299**, 19). Benzoylpropionsäure wird selbst durch 9-stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 200° nicht gespalten (Muhr, *B.* **28**, 3216). Liefert mit P_2S_3 oder P_2S_5 2-Phenyl-thiophen (Kues, Paal, *B.* **19**, 3142). Gibt mit Hydrazin auf dem Wasserbade 6-Oxo-3-phenyl-pyridazin-tetrahydrid-(1.4.5.6) (Syst. No. 3568) (Gabriel, Colman, *B.* **32**, 399). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure (Syst. No. 2464) (Fit., Gi.) und das Dilacton

$$C_6H_5\cdot C{:}C\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \quad C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O$$ (Syst. No. 2769) (Kugel, *A.* **299**, 55; Fit., Sta., *A.* **334**, 141). β-Benzoyl-propionsäure gibt beim Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 150—170° β-Benzoyl-propionsäure-anilid (Syst. No. 1652) (Klobb, *Bl.* [3] **19**, 391). Gibt mit Phenylisocyanat bei gewöhnlicher Temperatur ein Additionsprodukt, das durch Wasser, Alkohol, NH_3 unter Rückbildung der β-Benzoyl-propionsäure zerlegt wird (Dieckmann, Breest, *B.* **39**, 3054), bei 90—100° ein zähflüssiges Anhydrid ($C_{20}H_{18}O_5$?), bei 160—200° das Anilid der β-Benzoyl-propionsäure neben einer Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C{:}CH\cdot \dot{C}\cdot CO\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$$ (Syst. No. 3366) (Klobb, *Bl.* [3] **19**, 390). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf β-Benzoyl-propionsäure können sich bilden das Phenylhydrazon der β-Benzoyl-propionsäure $C_6H_5\cdot C({:}N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2048), das β-Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazid $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2048) (Biedermann, *B.* **24**, 4076; vgl. Fittig, *A.* **299**, 1), das Phenylhydrazon des β-Benzoyl-propionsäure-phenylhydrazids (Syst. No. 2048) (Kugel, *A.* **299**, 51) und das 6-Oxo-1.3-diphenyl-pyridazin-tetrahydrid-(1.4.5.6) (Syst. No. 3568) (Fit., *A.* **299**, 16; Kugel). — Geht im Organismus des Hundes in Phenacetursäure über (Knoop, *B. Ph. P.* **6**, 159).

$AgC_{10}H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser (Kues, Paal, *B.* **18**, 3325; Fit., L.). Sehr beständig, auch am Licht (Fit., O., Sch.). — $Ca(C_{10}H_9O_3)_2 + 4H_2O$ (Fit., L.; Fit., O., Sch.; Fit., Gi.). Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100—120°; läßt sich auf 150° ohne Zersetzung erhitzen und schmilzt dabei (Fit., O., Sch.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol (Fit., L.). — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2$ (Fit., L.; Fit., O., Sch.; Fit., Gi.). Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (Fit., L.). — $Pb(C_{10}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Das lufttrockene Salz schmilzt bei 100° zu einer glasigen Masse; schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem (Ma.). — $Co(C_{10}H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Rote Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform (Buecker, *A. ch.* [5] **26**, 453).

Verbindung $C_{12}H_{12}O_4$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. β-Benzoyl-propionsäure mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid auf dem Wasserbade (Biedermann, *B.* **24**, 4077). — Nadeln (aus Eisessig). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Eisessig, unlöslich in Chloroform, Ligroin, Benzol und in kaltem Wasser. — Wird durch kurzes Aufkochen mit Alkalilauge in β-Benzoyl-propionsäure und Essigsäure gespalten.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$. *B.* Aus 5 g β-Benzoyl-propionsäure durch 12-stdg. Erhitzen mit 8 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (Kugel, *A.* **299**. 61). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 191—192°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Xylol. — Wird von Soda und Natronlauge auch beim Kochen nicht angegriffen.

Niedrigerschmelzende γ-Oximino-γ-phenyl-buttersäure, labiles Oxim der β-Benzoyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ HO\cdot N \end{array}$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen des stabilen Oxims (S. 698) mit konz. Schwefelsäure; man fällt durch vorsichtiges Verdünnen mit Eiswasser (Dollfus, *B.* **25**, 1933). — F: 95—96° (D.), 91° (Hantzsch, Miolati, *Ph. Ch.* **10**, 24). Elektrisches Leitvermögen: H., M. — Wandelt sich allmählich in das stabile Oxim um (D.).

Höherschmelzende γ-Oximino-γ-phenyl-buttersäure, stabiles Oxim der β-Benzoyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus β-Benzoyl-propionsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (DOLLFUS, *B.* **25**, 1932). — Spießige Nadeln (aus Wasser). F: 129°; kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Äther (D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}014\times 10^{-5}$ (HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **10**, 24).

γ-Acetyloximino-γ-phenyl-buttersäure $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem stabilen Oxim der β-Benzoyl-propionsäure in Äther und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (DOLLFUS, *B.* **25**, 1933). — Nadeln (aus Äther). F: 99°. — Beim Kochen mit Wasser oder Soda wird das stabile Oxim wieder erhalten.

β-Benzoyl-propionsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der β-Benzoyl-propionsäure mit Chlorwasserstoff (PEINE, *B.* **17**, 2115). Durch Kochen von β-Benzoyl-propionsäure mit der berechneten Menge Methylalkohol und mit konz. Schwefelsäure (KUGEL, *A.* **299**, 62). — Krystallinische Masse. F: 18,0—20,5° (K.). Kp_{30}: 187—187,5° (K.); Kp: ca. 290° (P.).

β-Benzoyl-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Benzoyl-propionsäure und Alkohol durch HCl (PEINE, *B.* **17**, 2115) oder durch H_2SO_4 (KUGEL, *A.* **299**, 62). Eine weitere Bildung s. im Artikel β-Benzoyl-propionsäure. — Blättchen. F: 18,0—19,5° (K.), 19° (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 88). Kp_2: 128° (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1259); Kp_{22}: 183—184° (M., T.); 184° (E.), Kp_{33}: 192,5° (K.); Kp: 295° (P.). $D^{13,5}$: 1,1068 (E.). $n_\alpha^{13,5}$: 1,51408 (E.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ violettrot gefärbt (M., T.). — Wird durch $2^1/_2\%$ige Kalilauge bei Zimmertemperatur zu β-Benzoyl-propionsäure verseift (M., T.). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entstehen eine orangegelbe Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:CH\cdot CH_2 \\ HN\text{——}CO \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 3184), eine gelbgrün-bronzefarbene Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:CH\cdot C{=}C\cdot CH:C\cdot C_6H_5 \\ HN\text{——}O\quad O\text{——}NH \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 3602) und andere Produkte (K.). Durch Einw. von Hydrazinhydrat entsteht 6-Oxo-3-phenyl-pyridazin-tetrahydrid-(1.4.5.6) (Syst. No. 3568) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 529).

β-Benzoyl-propionsäure-amid $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure (Syst. No. 2464) (TIEMANN, *B.* **24**, 4071; BIEDERMANN, *B.* **24**, 4080). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 125° zu einer blauen Flüssigkeit; löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in $CHCl_3$, Ligroin und Benzol (B.). — Beim Abdampfen der wäßr. Lösung entsteht eine blaue krystallinische Verbindung (T.; B.).

α-Chlor-β-benzoyl-propionsäure $C_{10}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Benzoyl-acrylsäure und konz. Salzsäure in der Kälte (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 141; *A. ch.* [8] **15**, 499). — F: 114°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, löslich in siedendem Wasser unter Zersetzung. — Zerfällt durch kurzes Kochen mit Sodalösung wieder völlig in HCl und β-Benzoyl-acrylsäure. Geht durch längeres Kochen mit Wasser in ein Gemisch von β-Benzoyl-acrylsäure und α-Oxy-β-benzoyl-propionsäure über.

β-Brom-β-benzoyl-propionsäure $C_{10}H_9O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Benzoyl-propionsäure, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (E. FISCHER, STEWART, *B.* **25**, 2561; vgl. FITTIG, *A.* **299**, 4; BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 494). Aus dem Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure (Syst. No. 2464) durch Addition von Brom in CS_2-Lösung und Einw. von Luftfeuchtigkeit auf das Additionsprodukt (FITTIG, GINSBERG, *A.* **299**, 19). — Farblose Krystalle (aus CS_2). Triklin pinakoidal (SÖLLNER, *A.* **299**, 19; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 629). F: 126° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, viel schwerer in Petroläther, sehr wenig in Wasser (FISCH., ST.), unlöslich in Ligroin (FIT., G.). — Liefert bei der Einw. von wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig β-Benzoyl-acrylsäure (B.). Gibt mit Sodalösung β-Benzoyl-hydracrylsäure (Syst. No. 1404) (FISCH., ST.; B.).

α-Brom-β-benzoyl-propionsäure $C_{10}H_9O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Benzoyl-acrylsäure und konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 141; *A. ch.* [8] **15**, 499). — F: 119°. — Gleicht der α-Chlor-β-benzoyl-propionsäure, liefert z. B. bei der Einw. von Soda β-Benzoyl-acrylsäure.

α.β-Dibrom-β-benzoyl-propionsäure $C_{10}H_8O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von β-Benzoyl-acrylsäure (v. PECHMANN, *B.* **15**, 888). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148° (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 141 Anm.; *A. ch.* [8] **15**, 501). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure gelbe Nadeln, die bei 100—101° schmelzen und mit Wasserdampf flüchtig sind (v. P.).

β-Nitro-γ-oximino-γ-phenyl-buttersäure-methylester, β-Nitro-β-benzoyl-propionsäure-methylester-oxim $C_{11}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Pseudonitrosits des β-Benzal-propionsäure-methylesters (Bd. IX, S. 613) mit Essigsäureanhydrid oder besser mit Alkohol (WIELAND, *A.* **329**, 251). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 128° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Eisessig, ziemlich löslich in heißem Wasser, Benzol, unlöslich in Petroläther. Löslich in Ätzalkalien, unlöslich in Soda. — Beim Kochen mit Mineralsäuren wird Hydroxylamin abgespalten.

2. ***β-Oxo-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-γ-phenyl-buttersäure, γ-Phenyl-acetessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Imino-γ-phenyl-buttersäure-nitril bezw. **β-Amino-γ-phenyl-crotonsäure-nitril** $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):CH \cdot CN$. *B.* Aus β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure (Syst. No. 1338) bei 140° (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 14). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48°. — Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Phenylessigsäure und Malonsäure. Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 1.3-Diamino-naphthalin.

3. ***α-Oxo-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxo-γ-phenyl-buttersäure, Benzylbrenztraubensäure, β-Phenäthylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KNOOP, HOESSLI, *B.* **39**, 1477. — *B.* Durch Kochen von Benzyloxalessigester (Syst. No. 1338) mit der 6-fachen Menge 2n-Schwefelsäure (WISLICENUS, MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 555; W., *B.* **31**, 3134). Aus α-Oxy-β-benzal-propionsäure (S. 308) durch 2-stdg. Kochen mit 5%iger Natronlauge (FITTIG, PETKOW, *A.* **299**, 28). — Tafeln (aus Äther durch Ligroin), Blättchen mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). Schmelzpunkt der lufttrocknen Säure: 46° (F., P.), 46—48° (W.), 48—50° (W., M.). Geht im Vakuumexsiccator im Dunklen in die sehr hygroskopische wasserfreie Säure über (W.); zerfließt am Licht im Exsiccator zu einem Öl, ohne sich dabei zu zersetzen (F., P.; W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin (F., P.). — Gibt mit Wasserstoffsuperoxyd in 50%iger Essigsäure β-Phenylpropionsäure (K., H.). Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht α-Oxy-γ-phenylbuttersäure (F., P.). Gibt mit Benzaldehyd und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbade 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-benzyl-pyrrolidin (Syst. No. 3225) und die Phenyl-benzyl-cinchoninsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3269) (BORSCHE, *B.* **42**, 4086). — $AgC_{10}H_9O_3$. Käsiger Niederschlag (F., P.). — $Ca(C_{10}H_9O_3)_2 + H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., P.). — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (F., P.).

CO_2H; $CH_2 \cdot C_6H_5$; N; C_6H_5

α-Oximino-γ-phenyl-buttersäure, Benzylbrenztraubensäure-oxim $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus α-Oxy-β-benzal-propionsäure durch Kochen mit Natronlauge Benzylbrenztraubensäure (s. o.) dar, leitet in die alkal. Lösung CO_2 ein, setzt die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin, in Soda gelöst, zu und läßt 10—12 Stdn. stehen (KNOOP, HOESSLI, *B.* **39**, 1478). — Nadeln (aus Chloroform). F: 165°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

4. ***β-Oxo-α-phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α-phenyl-buttersäure, α-Phenyl-acetessigsäure*** bezw. ***β-Oxy-α-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β-Oxy-α-phenyl-crotonsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot C(OH):C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α-Phenyl-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man führt α-Phenyl-acetessigsäure-nitril durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol.-alkoh. Lösung in den salzsauren Iminoäther über, löst diesen im gleichen Vol. Alkohol und verdünnt dann mit ebensoviel Wasser (BECKH, *B.* **31**, 3161; DIMROTH, FEUCHTER, *B.* **36**, 2243). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp_{11}: 145—147° (B.). Ziemlich leicht löslich in Alkalien (B.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung intensiv dunkelviolett (B.). Einfluß der Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaktion: WISLICENUS, *B.* **32**, 2839. — Gibt beim Behandeln mit Brom in der Kälte α-Brom-α-phenyl-acetessigester (D., EBLE, *B.* **39**, 3928). Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entstehen Essigsäure und Phenylessigsäure, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Methyl-benzyl-keton, CO_2 und Alkohol (B.). — Natriumverbindung. Derbe Kryställchen oder hygroskopisches Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol (B.).

α-Phenyl-acetessigsäure-nitril, α-Acetyl-benzylcyanid, Methyl-[α-cyan-benzyl]-keton $C_{10}H_9ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) und Essigester bei Gegenwart von Natriumäthylat (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 343; BECKH, *B.* **31**, 3160). — Krystallmasse (aus verd. Alkohol oder Essigester + Ligroin). F: 89—90° (W., SCH.), 90° (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (B.), schwer in heißem Wasser (W., SCH.). Flüchtig mit Wasserdampf (B.). $FeCl_3$ färbt die

alkoholische Lösung schwach moosgrün (B.). Löst sich in Alkalien unter allmählicher Zersetzung (W., SCH.).

α-Brom-α-phenyl-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot CBr(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf α-Phenyl-acetessigester unter Eiskühlung (DIMROTH, EBLE, *B.* **39**, 3928). — Wurde nicht in reinem Zustande erhalten; zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. — Liefert bei der Destillation mit Wasserdampf unter Abspaltung von CO und HBr Atropasäureester $C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und Phenyltetronsäure $C_6H_5\cdot C\langle{}^{CO——O}_{C(OH)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2479).

α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_7N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumacetessigsäuremethylester und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedendem Äther (BORSCHE, *B.* **42**, 603). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 114°. Erheblich schwerer löslich in Äther als der entsprechende Äthylester.

α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{12}O_7N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-essigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 675) beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Acetessigester und Natriumäthylat mit 4-Chlor- oder 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (HECKMANN, *A.* **220**, 131; REISSERT, HELLER, *B.* **37**, 4369). *Darst.* Man verdünnt 39 g Acetessigester mit 300 ccm Äther, gibt 6,9 g Natrium und dann eine Lösung von 30 g 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol oder 38 g 4-Brom-1.3-dinitro-benzol in 150 ccm Äther hinzu und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade; das erkaltete Gemisch extrahiert man wiederholt mit Wasser, dann mit sehr verd. Natronlauge, säuert die Auszüge mit überschüssiger Salpetersäure an und krystallisiert das anfangs ölige Produkt aus heißem Alkohol um (BORSCHE, *B.* **42**, 602). — Bernsteingelbe Blättchen (aus Alkohol, bernsteingelbe Prismen (aus Äther, Benzol oder Chloroform). F: 94° (HECK.). Unlöslich in Petroläther und in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, sehr leicht in Äther, $CHCl_3$ und Benzol (HECK.). Gibt in Alkohol oder Äther mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 1916) neben 6-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3436) (REI., HEL.). Wird beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure unter Bildung von 2.4-Dinitro-phenylessigsäure, 2.4-Dinitro-toluol, Essigsäure, Alkohol und CO_2 gespalten (HECK.).

[Formel: H_2N-substituierter Benzolring mit $-NH\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)-C_6H_3(NH_2)_2$ und darunter $CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$]

Löst man α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester in kalter konz. Schwefelsäure und fügt, ohne zu kühlen, Wasser hinzu, so erhält man unter Entwicklung von CO_2 2.4-Dinitro-phenylaceton (Bd. VII, S. 304) (B.). Löst sich in kalter verd. Kalilauge mit rotbrauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wiedergewonnen (HECK.; B.); bei längerer Einw. von wäßr. Alkalilaugen (B.), schneller beim Erhitzen mit diesen tritt Zersetzung ein (HECK.). Kocht man α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester 3 Stdn. mit 20%iger alkoh. Kalilauge, so erhält man KNO_2, NH_3 und eine Säure $C_{21}H_{14}O_{10}N_3$, die ein in Wasser unlösliches schwarzes Pulver darstellt, und deren Silbersalz beim Erhitzen heftig explodiert; kocht man den Ester 5—6 Stdn. mit ganz konz. alkoh. Kalilauge, so entsteht die schwarze Säure $C_{48}H_{32}O_{19}N_6$, deren Silbersalz $Ag_3C_{48}H_{29}O_{19}N_6 + 3H_2O$ beim Erhitzen nicht explodiert (HECK.). α-[2.4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester gibt in absol. Äther beim Einleiten von NH_3 Acetamid und 2.4-Dinitro-phenylessigsäure-äthylester (B.). Liefert in Äther mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumäthylat β-Benzoyloxy-α-[2.4-dinitro-phenyl]-crotonsäure-äthylester (S. 310) (B.). Mit Anilin bildet sich 2.4-Dinitro-phenylessigsäure-anilid (Syst. No. 1611) (B.). Bei Einw. von Phenylhydrazin in Äther entstehen N-Phenyl-N'-acetyl-hydrazin und 2.4-Dinitro-phenylessigsäure-äthylester (B.).

α-[Brom-dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_7N_2Br = CH_3\cdot CO\cdot CH[C_6H_2Br(NO_2)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man vermischt 15 g 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol, gelöst in 150 ccm Benzol, mit Natriumacetessigester (20 g Acetessigester und 3 g Natrium, gelöst in 150 ccm absol. Alkohol); man erwärmt das allmählich rot gewordene Gemisch 1 Stde. lang auf dem Wasserbade, schüttelt dann mit $1^1/_2$—2 l Wasser, entfernt die Benzolschicht, säuert die wäßr. Lösung schwach mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus; man verdunstet den ätherischen Auszug und läßt den Rückstand mit sehr wenig Alkohol stehen (JACKSON, MOORE, *Am.* **12**, 167). — Gelbe Krystalle von rhomboedrischem Habitus (aus Alkohol). F: 96°. Fast unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser, mäßig in kaltem Alkohol, ziemlich in Schwefelkohlenstoff, leicht in Aceton und in heißem Alkohol. Die Löslichkeit in Methylalkohol ist geringer als die in Äthylalkohol. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in CO_2, Alkohol und Methyl-[brom-dinitro-benzyl]-keton (Bd. VII, S. 304).

— $NaC_{12}H_{10}O_7N_2Br$. Ziegelrote amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol.

α-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester, α-Pikryl-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_9N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben α.α-Dipikryl-acetessigester (S. 766) beim Eintragen von Pikrylchlorid in eine Lösung von Natriumacetessigester in absol. Alkohol; man läßt 24 Stdn. stehen und filtriert dann vom ausgeschiedenen α.α-Dipikrylacetessigester ab (DITTRICH, *B.* **23**, 2720). Aus Phenylpikrat (Bd. VI, S. 291) und Natriumacetessigester (JACKSON, EARLE, *Am.* **29**, 214). — Gelbe Krystalle (aus CS_2). F: 98°; leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther und Benzol (D.).

5. ***α-Oxo-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxo-β-phenyl-isobuttersäure, α-Benzoyl-propionsäure, Methyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-tägigem Schütteln des Esters (s. u.) mit der doppeltmolekularen Menge KOH in 3%iger wäßr. Lösung (HOPE, PERKIN jun., *Soc.* **95**, 2045). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 82—83° (Gasentwicklung) (H., P.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braun (H., P.). — $CuC_{10}H_8O_3$. *B.* Aus 3,5 g frisch bereitetem α-Benzoyl-propionsäure-äthylester, gelöst in dem 3-fachen Volumen Alkohol, durch allmähliche Zugabe einer verd. wäßr. Lösung von 1,54 g Kupferacetat und Absättigung der in Freiheit gesetzten Essigsäure durch 16,0 ccm n-Natronlauge (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 86). Sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (M., T.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt allmählich und unter Kühlung die Lösung von 11 g Natrium in 120 g absol. Alkohol mit einem Gemisch aus 80 g Methyljodid und 90 g Benzoylessigsäure-äthylester und erhitzt das Ganze 3 Stdn. auf 100° (PERKIN jun., CALMAN, *Soc.* **49**, 156). Aus 18 g Benzoylbromid und der Magnesiumverbindung, die man aus 2,4 g Magnesium und 18,4 g α-Brom-propionsäureester in absol. Äther erhält, auf dem Wasserbade; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure bei höchstens 3° (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 81). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{300}: 235° (P., C.); Kp_{225}: 226—227° (P., C.); Kp_{48}: 100—102° (M., T.); Kp_{18}: 162—163° (HOPE, PERKIN jun., *Soc.* **95**, 2045). — Zerfällt mit 2½%iger Kalilauge in Benzoesäure und Propionsäure (M., T.). Liefert mit PCl_5 β-Chlor-α-methyl-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 616) (P., C.). Die durch Einw. von in Toluol fein zerstäubtem Natrium erhaltene Natriumverbindung liefert beim Kochen mit Methyljodid: α-Benzoyl-isobuttersäure-äthylester, mit Äthyljodid: α-Methyl-α-benzoyl-buttersäure-äthylester, mit Benzylchlorid: α-Benzoyl-β-phenyl-isobuttersäure-äthylester (H., P.). — $Cu(C_{12}H_{13}O_3)_2$. Grünes Pulver. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Benzol, Chloroform und CS_2 (M., T.).

Nitril, α-Cyan-propiophenon, [α-Cyan-äthyl]-phenyl-keton $C_{10}H_9ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* In geringer Menge aus Benzoesäureäthylester, Propionitril und Natriumäthylat im geschlossenen Rohr bei 150° (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 306). Bei gelindem Erwärmen von „Benzopropiodinitril" (s. u.) mit verd. Salzsäure (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **39**, 190). — Dickes Öl, das allmählich eisblumenähnlich erstarrt.

β-Imino-α-methyl-β-phenyl-propionsäure-nitril bezw. **β-Amino-α-methyl-β-phenyl-acrylsäure-nitril** $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2): C(CH_3) \cdot CN$, **„Benzopropiodinitril"**. *B.* Beim Eintragen von 4,5 g Natrium in die Lösung von 21 g Benzonitril und 12 g Propionitril in absol. Äther (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **39**, 189; **78**, 497). — Prismen (aus Essigester durch Petroläther). F: ca. 97° (v. M., *J. pr.* [2] **39**, 189). — Wird durch Erwärmen mit verd. Salzsäure in NH_3 und [α-Cyan-äthyl]-phenyl-keton (s. o.) zerlegt (v. M., *J. pr.* [2] **39**, 190). Liefert in alkoh. Lösung mit wäßrig salzsaurem Hydroxylamin 5-Imino-4-methyl-3-phenyl-isoxazol-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 4279) (v. M., *J. pr.* [2] **52**, 109).

6. ***2¹-Oxo-2-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Propionyl-benzoesäure, Propiophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3.3-Diäthyl-phthalid (Syst. No. 2463), wenn man Phthalsäure mit Äthylmagnesiumbromid in Äther umsetzt und das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3725). Das Lacton der Enolform der Propiophenon-carbonsäure-(2), das Äthylidenphthalid $C_6H_4 \langle {C(=CH \cdot CH_3) \atop CO} \rangle O$ (Syst. No. 2464) entsteht, wenn man 33 g trocknes propionsaures Natrium mit einem Gemisch von je 50 g Phthalsäureanhydrid und Propionsäureanhydrid auf 160—170° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erhitzt (GOTTLIEB, *B.* **32**, 958). Äthylidenphthalid entsteht ferner beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure und Natriumacetat auf 250—260° (GABRIEL, *B.* **19**, 838). Äthylidenphthalid entsteht auch, wenn man die beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid

(3 Tln.), Bernsteinsäure (3 Tln.) und Natriumacetat (1 Tl.) auf 240—250° als Nebenprodukt entstehende Verbindung $C_{11}H_8O_4$ [Dilacton der γ.γ-Dioxy-γ-[2-carboxy-phenyl]-buttersäure (?) $C_6H_4\langle$ C·CH₂·CH₂ / CO·O⟋⟍O—CO (?), s. bei Propiophenon-2.ω-dicarbonsäure (Syst. No. 1338)] auf etwa 260° erhitzt (ROSER, *B.* **17**, 2770; **18**, 3117). Aus dem Äthylidenphthalid erhält man durch Erwärmen mit Natronlauge die Propiophenon-carbonsäure-(2) (GABRIEL, *B.* **19**, 839; GOTTLIEB, *B.* **32**, 959). Propiophenon-carbonsäure-(2) entsteht, wenn man 1 Tl. Phthalsäureanhydrid, 2 Tle. Propionsäureanhydrid und 0,2 Tl. propionsaures Natrium erhitzt und die dabei erhaltene Phthalylpropionsäure $C_6H_4\langle{}^{C=C(CH_3)\cdot CO_2H}_{CO}\rangle O$ (Syst. No. 2619) mit einem Überschuß von Alkali kocht (GA., MICHAEL, *B.* **11**, 1014). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97° (SI., AR.). — Propiophenon-carbonsäure-(2) wird in Natronlauge durch Natriumamalgam zu Äthylphenylcarbinol-o-carbonsäure reduziert, die beim Ansäuern in 3-Äthyl-phthalid verwandelt wird (GO.). Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5):N}_{CO—O}$ (Syst. No. 4279), mit Hydrazin das Äthyl-phthalazon $C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5):N}_{CO—NH}$ (Syst. No. 3568) (DAUBE, *B.* **38**, 206). Kondensiert sich mit Glykokoll bei 165—175° zu der Verbindung $C_6H_4\langle{}^{C=CH\cdot CH_3}_{CO}\rangle N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3184) (GO.). Liefert mit Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 240° das Äthyl-phenyl-phthalazon $C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5):N}_{CO—N\cdot C_6H_5}$ (GO.). — $AgC_{10}H_9O_3$ (bei 100°). Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (GA., MI.).

Propiophenon-carbonsäure-(2)-amid $C_{10}H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Äthylidenphthalid und alkoh. Ammoniak bei 100° (GABRIEL, *B.* **19**, 840). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 150° und ist bei 159° geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, wenig in kaltem Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, sehr wenig in Ligroin.

Propiophenon-carbonsäure-(2)-äthylamid bezw. 1-Oxy-3-oxo-1.2-diäthyl-isoindolin $C_{12}H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)\cdot OH}_{CO}\rangle N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylmagnesiumbromid und N-Äthyl-phthalimid in Äther; man zersetzt mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure (SACHS, LUDWIG, *B.* **37**, 388). — Würfelförmige Krystalle (aus Wasser). F: 129—130°. Leicht löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln.

2-Pentachlorpropionyl-benzoesäure, exo-Pentachlor-propiophenon-carbonsäure-(2) $C_{10}H_5O_3Cl_5 = CCl_3\cdot CCl_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei 3—4-stdg. Erhitzen von 5 g 2-Trichlor-acryloyl-benzoesäure (S. 728) mit 5 g Braunstein und 25 ccm konz. Salzsäure im Druckrohr auf 140—150° (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 376). — Prismen (aus Eisessig). F: 185—186°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen in Phthalsäureanhydrid und Pentachloräthan. Alkalien spalten in Phthalsäure und Pentachloräthan.

Methylester $C_{11}H_7O_3Cl_5 = CCl_3\cdot CCl_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78—79°; leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol (Z., C.).

4.5-Dibrom-2-propionyl-benzoesäure, 4.5-Dibrom-propiophenon-carbonsäure-(2) $C_{10}H_8O_3Br_2 = C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 5.6-Dibrom-3.3-diäthyl-phthalid, wenn man 4.5-Dibrom-phthalsäure mit Äthylmagnesiumbromid in Äther umsetzt und das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure zersetzt (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3726). — Hygroskopische Krystalle. F: 113°.

7. ***2^2-Oxo-2-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Acetonyl-benzoesäure, Methylbenzylketon-o-carbonsäure, Phenylaceton-o-carbonsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Methyl-isocumarin $C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot CH_3}_{CO\cdot O}$ (Syst. No. 2464) mit Kalilauge (GOTTLIEB, *B.* **32**, 965). Bei der Einw. von feuchtem Sauerstoff auf β-Methyl-hydrindon (Bd. VII, S. 372), neben anderen Produkten (SALWAY, KIPPING, *Soc.* **95**, 168). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 118—119° (GO.), 119—120° (SA., KI.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und $CHCl_3$ (GO.). — Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure in 3-Methyl-isocumarin über (GO.). — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2$. Dunkelgrüne Nädelchen. Löslich in heißem Wasser (GO.). — $AgC_{10}H_9O_3$ (GO.). Nädelchen.

Oxim, 2-[β-Oximino-propyl]-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Kochen von in Kalilauge gelöstem 3-Methyl-isocumarin mit Hydroxylamin (GOTTLIEB, *B.* **32**, 965). — Blättchen (aus 50%/₀igem Alkohol). Schmilzt bei 162° unter Abgabe von Wasser und Übergang in die Verbindung $C_6H_4 \langle {CH_2 \cdot C(CH_3):N \atop CO \text{———} O}$ (Syst. No. 4279). Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, sehr wenig in Benzol.

8. *β-Oxo-β-o-tolyl-propionsäure, o-Toluylessigsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von o-Toluylessigsäure-iminoäthyläther (s. u.) mit alkoh. Salzsäure (HALLER, *C. r.* **108**, 1118). — Flüssig. Schwer löslich in Alkalien.

Iminoäthyläther $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Das salzsaure Salz scheidet sich ab beim Stehen von o-Toluylessigsäurenitril mit Alkohol, der mit HCl gesättigt ist; es wird mit wäßr. Ammoniak verrieben (HALLER, *C. r.* **108**, 1117). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 116,3° (korr.). Löslich in Äther, unlöslich in Alkalien. — $C_{12}H_{15}O_2N + HCl$. Nädelchen.

Nitril, Cyanmethyl-o-tolyl-keton $C_{10}H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Durch Kochen von o-Toluylcyanessigsäure-äthylester mit Wasser (HALLER, *C. r.* **108**, 1117). — Prismen (aus Aceton). F: 74,4° (korr.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther; löslich in Alkalien.

9. *α-Oxo-β-m-tolyl-propionsäure, m-Tolyl-brenztraubensäure, m-Tolubenzylglyoxylsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

Oxim, α-Oximino-β-m-tolyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Man löst α-m-Toluhenzyl-acetessigester (S. 718) in alkoh. Kalilauge, fügt $NaNO_2$ hinzu säuert an, schüttelt durch, macht von neuem alkalisch und läßt 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen (RYAN, *B.* **31**, 2130) — Nadeln. F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Färbt sich am Licht etwas dunkel.

6-Nitro-3-methyl-phenylbrenztraubensäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus asymm. Nitro-m-xylol und Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat (REISSERT, SCHERK, *B.* **31**, 388) — Gelbe Kryställchen (aus Eisessig), die 1 Mol. Krystallessigsäure enthalten, welches sie bei 100° abgeben. F: 193°. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Benzol und $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung tief grün. Die Lösungen der Alkalisalze sind tief rot gefärbt. — Die Oxydation mit H_2O_2 in alkal. Lösung ergibt 6-Nitro-3-methyl-phenylessigsäure, mit CrO_3 6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd. Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht 6-Nitro-m-toluylsäurenitril.

10. *β-[4-Formyl-phenyl]-propionsäure, 4-Formyl-hydrozimtsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α.β-Dibrom-4-formyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_8O_3Br_2 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Formyl-zimtsäure und Bromdampf (LÖW, *A.* **231**, 376). — Prismen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 176° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$.

11. *β-Oxo-β-p-tolyl-propionsäure, p-Toluylessigsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht aus Toluol und Malonsäure-äthylesterchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$; man verseift ihn in der Kälte mit 3%/₀iger wäßr. Kalilauge (MARGUERY, *Bl.* [3] **33**, 550). — Blättchen. F: 96° (Zers.). Leicht löslich in Äther, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Färbt sich in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ violettrot. — Geht durch CO_2-Verlust in Methyl-p-tolyl-keton über.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. in dem vorhergehenden Artikel. — Etwas ölige Flüssigkeit. Kp_{30}: 170°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, CS_2; färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ violettrot (MARGUERY, *Bl.* [3] **33**, 549). — Liefert bei der Einw. von Hydrazinhydrat 3-p-Tolyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568). Cupriverbindung. Dunkelgrüne Krystalle mit braunroten Reflexen. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Chloroform.

Nitril, Cyanmethyl-p-tolyl-keton $C_{10}H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von β-Imino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril mit verd. Salzsäure auf 110° (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 110). — Prismen (aus Alkohol). F: 104—105° (E. v. M.). — Einwirkung von Phenylhydrazin: SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 144.

β-Imino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril bezw. **β-Amino-β-p-tolyl-acrylsäure-nitril** $C_{10}H_{10}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):CH\cdot CN$, „**p-Toluacetodinitril**". *B.* Man trägt 7 g Natriumpulver in die äther. Lösung von 12 g Acetonitril und 17,5 g p-Toluylsäurenitril und erwärmt mehrere Stdn. (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 110). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 108°; sehr leicht löslich in Äther und Benzol (E. v. M.). — Wird von Salzsäure bei 110° in NH_3 und p-Toluylessigsäurenitril (s. o.) zersetzt (E. v. M.). Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht sofort das p-Tolyl-isoxazolonimid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CH_2\cdot C:NH$ / N——O (Syst. No. 4279) (E. v. M.). Gibt mit Amylnitrit in Äther die Verbindungen $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NO)\cdot C(:N\cdot O\cdot NH_4)\cdot CN$ (S. 816) und $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$ (S. 816) (LUBLIN, *B.* **37**, 3469). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Eisessiglösung bei Gegenwart von Salzsäure zu 4-Phenyl-2.6-di-p-tolyl-3.5-dicyan-pyridindihydrid (Syst. No. 3301) (E. v. M., *J. pr.* [2] **52**, 113; vgl. *C.* **1908** II, 593; *J. pr.* [2] **78**, 512). Gibt in Alkohol mit Phenylhydrazin in Essigsäure das Phenylhydrazon des p-Toluylessigsäurenitrils (Syst. No. 2048) (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 144). Liefert in Alkohol mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 2049) (E. v. M.). — $C_{10}H_{10}N_2 + HBr$. Unlöslich in Benzol (E. v. M.).

Verbindung $C_{17}H_{14}ON_2$. *B.* Aus β-Imino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril (s. o.) und Benzoylchlorid in Äther (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 112). — Nadeln (aus Alkohol). F: gegen 179°.

β-Chlorimino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril $C_{10}H_9N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NCl)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Erwärmen des β-Imino-β-p-tolyl-propionsäure-nitrils (s. o.) mit Chlorkalk unter allmählichem Zufügen von Alkohol (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 112). — Blättchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 149°.

β-Bromimino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril $C_{10}H_9N_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NBr)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Digerieren von β-Imino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril mit Bromwasser (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 112). Durch Einw. von Brom auf in Chloroform gelöstes β-Imino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril (E. v. M.). — Prismen (aus Benzol). F: 164°.

12. ***α-Oxo-β-p-tolyl-propionsäure, p-Tolylbrenztraubensäure, p-Tolubenzylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

2-Nitro-4-methyl-phenylbrenztraubensäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Oxalester, eso-Nitro-p-xylol und Natriumäthylat (REISSERT, *B.* **30**, 1050; D.R.P. 92794; *Frdl.* **4**, 161). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 145° nach vorherigem Sintern. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht 6-Methyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254), mit Natriumamalgam N-Oxy-6-methyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254).

13. ***α-Oxo-2-äthyl-phenylessigsäure, 2-Äthyl-benzoylameisensäure, 2-Äthyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$.

2-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_7O_5NCl_2 = O_2N\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man sättigt die Lösung von 10 g 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) in 60 g Eisessig unter Kühlung rasch mit Chlor, läßt gut verschlossen 24 Stdn. stehen und verdunstet die filtrierte Lösung rasch (ZINCKE, LATTEN, *A.* **268**, 276). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Wird bei 163—164° gelb und schmilzt bei 174° unter Zersetzung (Z., L.). Fast unlöslich in Benzin, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig (Z., L.). Löst sich in wäßr. Ammoniak mit blauer Farbe, die Lösung wird bald violett und scheidet einen indigoblauen Niederschlag ab (Z., L.). — Verliert bei 105—110° 1 Mol. H_2O, der Rückstand liefert aber beim Umkrystallisieren aus Äther + Benzol die ursprüngliche Säure (Z., L.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter HCl-Abspaltung (Z., L.). Soda bewirkt sofortige Spaltung in HCl und das Lacton $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}CO\\CH(CHCl\cdot NO_2)\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 2479) (Z., L.). Liefert mit Acetylchlorid die Verbindung $C_{12}H_9O_6NCl_2$ (s. u.) (Z., L.; Z., *A.* **295**, 3).

Verbindung $C_{12}H_9O_6NCl_2$, vielleicht $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CO\cdot O\\CHCl\text{—}CCl\cdot NO(OH)\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 2-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure (s. o.) und Acetylchlorid bei 100° (ZINCKE, LATTEN, *A.* **268**, 279; Z., *A.* **295**, 3). — Benzolhaltige Tafeln (aus Benzol). F: 154°; unlöslich in Alkalien (Z., L.). — Gibt mit Alkali in der Kälte neben Essigsäure und salpetriger Säure hauptsächlich 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) (S. 325) (Z., *A.* **295**, 5).

2-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure-methylester $C_{11}H_9O_5NCl_2 = O_2N\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure (s. o.) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ZINCKE,

LATTEN, *A.* **268**, 280). — Nadeln (aus Benzin-Benzol). F: 139°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

Verbindung $C_{13}H_{11}O_6NCl_2$, vielleicht $CH_3 \cdot CO \cdot NO \cdot CCl \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (mit –O– Brücke zwischen N und CCl). *B.* Aus 2-[α.β-Dichlor-β-nitro-äthyl]-phenylglyoxylsäure-methylester (S. 704) und Acetylchlorid (ZINCKE, LATTEN, *A.* **268**, 281; Z., *A.* **295**, 5). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 130—131° (Z., L.). — Gibt mit methylalkoholischer Natronlauge den ursprünglichen Methylester und 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) (Z., *A.* **295**, 6).

14. ***2-Acetyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Chloracetyl-phenylessigsäure-nitril, 2-Chloracetyl-benzylcyanid $C_{10}H_8ONCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Neben 3- und 4-Chloracetyl-benzylcyanid bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) im Sonnenlicht in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **41**, 3047). — Nadeln (aus Wasser oder Eisessig). F: 47°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser. Löslich in verd. Salzsäure.

[2-Dichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure $C_{10}H_6O_3Cl_4 = CHCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Hydrat des 2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 702) mit Soda in der Kälte (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 196). — Nadeln und kleine Prismen (aus heißem Benzol). F: 106—107°. Schwer löslich in Benzin, leichter in heißem Benzol, Alkohol und Eisessig. — Geht durch Erwärmen mit Sodalösung in 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1411) über.

Methylester $C_{11}H_8O_3Cl_4 = CHCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [2-Dichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure (s. o.) mit Methylalkohol und Salzsäure (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 197). — Nadeln (aus Benzol). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol.

[2-Trichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure $C_{10}H_5O_3Cl_5 = C_6H_4 <^{CO \cdot CCl_3}_{CCl_2 \cdot CO_2H}$ bezw. $C_6H_4 <^{C(CCl_3)(OH)}_{CCl_2 \text{———} CO} > O$.

a) Oxo-Form $CCl_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* 5 g des Hydrats des 2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dioxo-naphthalintetrahydrids-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 702) werden mit Wasser verrieben und mit 40 ccm einer 4% ClOH enthaltender Chlorkalklösung unter Zusatz von etwas Eis behandelt; man zersetzt das Calciumsalz mit Salzsäure (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 183, 198). Aus [2-Dichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure (s. o.) in überschüssiger Sodalösung durch Einleiten von Chlor (Z., E., *A.* **300**, 184, 199). — Nadeln oder Tafeln (aus heißem Benzol). F: 135°. Zersetzt sich bei 150—160°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer in Benzin. — Gibt bei 160—170° das Anhydrid $C_{20}H_8O_5Cl_{10}$ (s. u.), noch stärker erhitzt das 3-Dichlormethylen-phthalid $C_6H_4 <^{C(:CCl_2)}_{CO} > O$ (Syst. No. 2464). Beim Kochen mit Wasser erhält man die Cyclo-Form (s. u.). Durch Erhitzen mit Sodalösung entsteht 2-Trichloracetyl-benzoesäure (S. 692). Mit konz. Kalilauge in methylalkoholischer Lösung entsteht α.α-Dichlor-homophthalsäure (Bd. IX, S. 860). — $NaC_{10}H_4O_3Cl_5$. Nadelfächer (aus Benzol-Benzin). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Calciumsalz. Weiße Flocken.

b) Cyclo-Form $C_6H_4 <^{C(CCl_3)(OH)}_{CCl_2 \text{———} CO} > O$. *B.* Aus der Oxo-Form (s. o.) durch Kochen mit Wasser (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 201). Aus dem Monomethylacetal des 2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 702) mit Chlorkalk (Z., E.). — Krystalle (aus Benzol-Benzin). F: 139° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Wird von Sodalösung langsam unter Rückbildung der Oxo-Form der [2-Trichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure gelöst. Gibt mit Acetylchlorid die Verbindung $C_6H_4 <^{C(CCl_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)}_{CCl_2 \text{———} CO} > O$ (Syst. No. 2510). Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 3-Dichlormethylen-phthalid über.

[2-Trichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure-methylester $C_{11}H_7O_3Cl_5 = CCl_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Oxo-Form der Säure mit Methylalkohol und HCl (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 200). — Nadeln oder Täfelchen (aus Benzol). F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Anhydrid der [2-Trichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure $C_{20}H_8O_5Cl_{10} = [CCl_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot CO]_2O$. *B.* Aus der Oxo-Form der Säure bei 160—170° (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 200). — Blättchen (aus Eisessig). F: 224°. Sublimiert von 160° an in Nadeln. Unlöslich in Alkali. — Gibt beim stärkeren Erhitzen das 3-Dichlormethylen-phthalid.

15. ***3-Acetyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Nitril, 3-Acetyl-benzylcyanid $C_{10}H_9ON = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Darstellung des 4-Acetyl-benzylcyanids aus Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441)

und Acetylbromid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **39**, 3146). — Gelbes Öl. Kp: 327—331° (korr.). D^{23}: 1,109. Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 Isophthalsäure.

3-Chloracetyl-phenylessigsäure-nitril, 3-Chloracetyl-benzylcyanid $C_{10}H_8ONCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Neben 2- und 4-Chloracetyl-benzylcyanid bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf Benzylcyanid in CS_2 im Sonnenlicht bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **41**, 3047). — Öl. Kp_{25}: 210—215°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Durch Oxydation mit alkal. Wasserstoffsuperoxydlösung entsteht Isophthalsäure.

16. ***a-Oxo-4-äthyl-phenylessigsäure, 4-Äthyl-benzoylameisensäure, 4-Äthyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters, der bei der Einw. von Äthoxalylchlorid (Bd. II, S. 541) auf Äthylbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 30—40° entsteht (FOURNIER, *C. r.* **136**, 558). — Krystalle (aus CS_2). F: 70—71°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 4-Äthyl-benzoesäure.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Flüssig. Kp_{30}: 186—188° (FOURNIER, *C. r.* **136**, 557).

17. ***4-Acetyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Nitril, 4-Acetyl-benzylcyanid $C_{10}H_9ON = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) und Acetylbromid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$, neben wenig 3-Acetyl-benzylcyanid (KUNCKELL, *B.* **39**, 3145). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 83—84°. Kp: 333—334° (korr.) (sehr geringe Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ Terephthalsäure.

Oxim des Nitrils, 4-[a-Oximino-äthyl]-benzylcyanid $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. Würfel (aus Benzol). F: 123° (KUNCKELL, *B.* **39**, 3146).

4-Chloracetyl-phenylessigsäure $C_{10}H_9O_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von 4-Chloracetyl-benzylcyanid (s. u.) mit rauchender Salzsäure bei 120—130° (KUNCKELL, *B.* **41**, 3048). — Nadeln (aus Benzol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylessigester und Chloracetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **38**, 2610). Aus 4-[Chloracetyl]-phenylessigsäure mit Alkohol und HCl (K., *B.* **41**, 3049). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 56—58°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Petroläther (K., *B.* **38**, 2610). — Löst sich in siedender Natronlauge unter Verseifung mit gelber Farbe (K., *B.* **38**, 2610).

4-Chloracetyl-benzylcyanid $C_{10}H_8ONCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid und Chloracetylchlorid in CS_2 im Sonnenlicht, neben 2- und 3-Chloracetyl-benzylcyanid (KUNCKELL, *B.* **41**, 3047). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lösung Terephthalsäure. Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120—130° zu 4-Chloracetyl-phenylessigsäure verseift. Gibt mit rauchender Salpetersäure bei etwa 10 Minuten langem Erwärmen auf 40—50° 3 (?)-Nitro-4-chloracetyl-phenylessigsäure, bei 1—2-stdg. Erwärmen auf 70—100° 2(?)-Nitro-benzol-essigsäure-(4)-oxalylsäure-(1) (Syst. No. 1337).

3 (?)-Nitro-4-chloracetyl-phenylessigsäure $C_{10}H_8O_5NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man übergießt 4-Chloracetyl-benzylcyanid mit rauchender Salpetersäure und erwärmt die Lösung etwa 10 Minuten auf 40—50° (KUNCKELL, *B.* **41**, 3049). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 149°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Wasser und Benzol, unlöslich in Chloroform und Ligroin. Löst sich in Alkali mit intensiv blauer Farbe, die beim Kochen in Gelb übergeht. — Gibt bei der Oxydation Nitroterephthalsäure.

18. ***a-Oxo-3.4-dimethyl-phenylessigsäure, 3.4-Dimethyl-benzoylameisensäure, 3.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Dimethyl-acetophenon mit einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid in der Kälte (BUCHKA, IRISH, *B.* **20**, 1766). — F: 92°. — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2$. Feine Nadeln.

CH_3 / CH_3 / $CO \cdot CO_2H$

19. ***a-Oxo-2.5-dimethyl-phenylessigsäure, 2.5-Dimethyl-benzoylameisensäure, 2.5-Dimethyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Schütteln von 15 g 2.5-Dimethyl-acetophenon mit der Lösung von 31,6 g $KMnO_4$ in 3—4 l Wasser (CLAUS, WOLLNER, *B.* **18**, 1859). Durch Oxydation einer verd.

CH_3 / $CO \cdot CO_2H$ / CH_3

Lösung von 2.5-Dimethyl-propiophenon mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 144). Durch Verseifung des Äthylesters, der aus p-Xylol und Äthoxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 940). — Krystalle. F: 75° (BOU.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (CL., W.). — Zerfällt oberhalb 200° in CO_2 und 2.5-Dimethyl-benzaldehyd (CL., W.). Wird von verd. Salpetersäure zu 2.5-Dimethyl-benzoesäure oxydiert (CL., W.). — Die Alkalisalze zersetzen sich beim Eindampfen ihrer Lösungen (CL., W.). — $AgC_{10}H_9O_3$. Krystallinischer Niederschlag (CL., W.). — $Ca(C_{10}H_9O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln (CL., W.). — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln (CL., W.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 155—156° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 17, 940).

20. ***a-Oxo-2.4-dimethyl-phenylessigsäure, 2.4-Dimethyl-benzoylameisensäure, 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{10}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht bei der Einw. von Äthoxalylchlorid auf m-Xylol in Nitrobenzol-Schwefelkohlenstoff-Lösung bei Gegenwart von $AlCl_3$; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und verseift den Ester (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 17, 363, 368). Beim Schütteln einer Lösung von 15 g Methyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 324) in 500 g verd. Natronlauge mit einer Lösung von 31,6 g $KMnO_4$ in 3 l Wasser (CLAUS, *B.* **19**, 231; *J. pr.* [2] **41**, 485). Bei der Oxydation von Äthyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 332) mit angesäuerter $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (CLAUS, *J. pr.* [2] **43**, 141). — Wasserfreie Blättchen (aus CS_2). Schmilzt wasserfrei bei 75° (BOU., *Bl.* [3] 17, 369). Krystallisiert aus heißem Wasser in Prismen mit 1 H_2O, die bei 53—54° schmelzen (CL., *J. pr.* [2] **43**, 142). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (CL., *B.* **19**, 231). — Zerfällt bei 200° in CO_2 und 2.4-Dimethyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 310) (CL., *B.* **19**, 231). Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° in CO und 2.4-Dimethyl-benzoesäure (BOU., *Bl.* [3] 17, 365, 369). Wird durch Natriumamalgam in verd. alkoh. Lösung zu 2.4-Dimethyl-mandelsäure (S. 275) reduziert (CL., *J. pr.* [2] **41**, 486; **43**, 143). Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoff 2.4-Dimethyl-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 551) (CL., *J. pr.* [2] **41**, 487). 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure gibt mit konz. rauchender Salpetersäure (D: 1,5) auf dem Wasserbade x.x-Dinitroso-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure (?) (s. u.) und x-Nitroso-x-nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure (?) (Bd. IX, S. 534), und zwar entsteht bei 2 Minuten langer Einw. von wenig Salpetersäure fast ausschließlich die erste Säure, beim Erwärmen mit einem Überschuß von Salpetersäure auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung roter Dämpfe aufhört, vorwiegend die zweite Säure (CL., *J. pr.* [2] **41**, 489). 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure gibt mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure (S. 708) (CL., *J. pr.* [2] **41**, 491). Wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure (D: 1,1) zu 2.4-Dimethyl-benzoesäure oxydiert (CL., *B.* **19**, 231). Gibt beim Kochen mit Anilin unter Entwicklung von CO_2 und Bildung von Wasser das Anil des 2.4-Dimethyl-benzaldehyds (Syst. No. 1604) (BOU., *C. r.* **122**, 1543; *Bl.* [3] 17, 369; vgl. BOU., *Bl.* [3] 15, 1021). — $KC_{10}H_9O_3 + H_2O$. Krystallinische Masse (aus Wasser). Sehr leicht löslich (CL., *J. pr.* [2] **43**, 142). — $NaC_{10}H_9O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen (aus Wasser) (CL., *J. pr.* [2] **43**, 142). — $NaC_{10}H_9O_3 + 6H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (CL., *J. pr.* [2] **43**, 142). — $AgC_{10}H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser) (CL., *B.* **19**, 231). — $Ca(C_{10}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (CL., *B.* **19**, 231; *J. pr.* [2] **43**, 142). — $Ca(C_{10}H_9O_3)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln (CL., *J. pr.* [2] **43**, 142). — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser) (CL., *B.* **19**, 231; *J. pr.* [2] **43**, 141).

$$CH_3 \quad C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2H \quad CH_3$$

Äthylester $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Hellgelbe Nadeln. F: 50°; Kp_{10}: ca. 175° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 368).

Nitril, 2.4-Dimethyl-benzoylcyanid $C_{10}H_9ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CN$. *B.* Bei 2—3-stündigem Erwärmen von 2.4-Dimethyl-benzoylformaldoxim (Bd. VII, S. 686) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SÖDERBAUM, *B.* **25** 3464). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47°. Sehr leicht löslich.

6-Jod-2.4-dimethyl-benzoylameisensäure, 6-Jod-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_9O_3I = (CH_3)_2C_6H_2I \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Jod-2.4-dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 325) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (NOYES, *Am.* **20**, 803). — Öl. — $Ba(C_{10}H_8O_3I)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser.

x.x-Dinitroso-2.4-dimethyl-benzoylameisensäure (?), x.x-Dinitroso-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure (?) $C_{10}H_8O_5N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ (?). *B.* Bei 2 Minuten langem Erwärmen von 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure mit wenig konz. rauchender Salpetersäure (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 489). — Krystalle. F: 177°. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure x.x-Dinitroso-2.4-dimethyl-benzoesäure (?) (Bd. IX, S. 534). — $KC_{10}H_7O_5N_2 + 1^1/_2 H_2O$.

Nadeln (aus wäßr. Alkohol). — $Ba(C_{10}H_7O_5N_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol.

5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoylameisensäure, 5-Nitro-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_9O_5N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-2.4-dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 325) mit einer kalten 0,2%igen $KMnO_4$-Lösung (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 497). — Öl; erstarrt beim Stehen krystallinisch. F: 40° (?). — Wird durch $KMnO_4$ zu 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure oxydiert. — $AgC_{10}H_8O_5N$. Nadeln (aus Wasser). — $Ca(C_{10}H_8O_5N)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{10}H_8O_5N)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-benzoylameisensäure, 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_8O_7N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dimethyl-phenylglyoxylsäure mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 491). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. — $Ba(C_{10}H_7O_7N_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

21. ***Bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(1.9)-on-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{10}O_3$ (Formel I) oder ***5-Methyl-bicyclo-[2.2.2]-octadien-(1.5)-on-(3)-carbonsäure-(2)***

```
                                       HC——C═══C·CO₂H
     H₂C——C═══C·CO₂H                   ‖   |       |
        |   |     |                    ‖  CH₂      |
  I. H₂C   CH    CO              II.   ‖   |       |
        |   ‖     |                    ‖  CH₂      |
     H₂C——C———CH₂                      ‖   |       |
                                  CH₃·C——CH——CO
```

$C_{10}H_{10}O_3$ (Formel II). Eine Säure, der vielleicht eine dieser Formeln zukommt, s. Bd. IX, S. 788.

4. Oxocarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_3$.

1. ***δ-Oxo-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-δ-phenyl-n-valeriansäure, γ-Benzoyl-buttersäure, Butyrophenon-ω-carbonsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben α.γ-Dibenzoyl-propan aus Glutarylchlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 360). Bei der Ketonspaltung des α-Benzoyl-glutarsäure-diäthylesters (Syst. No. 1339) (FISCHER, BAUER, *B.* **31**, 2001). Beim Verseifen des aus Benzoylessigester, Natriumäthylat und Methylenjodid dargestellten α.α'-Dibenzoyl-glutarsäure-diäthylesters (Syst. No. 1360) durch Alkali (WISLICENUS, KUHN, *C.* **1898** I, 888; *A.* **302**, 218). — Blättrige Krystalle (aus Wasser). F: 125—126° (AU.), 127,5° (W., K.). Ziemlich löslich in heißem Wasser (W., K.). — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Schwärzt sich beim Umkrystallisieren aus Wasser, ist aber trocken lichtbeständig (W., K.).

Oxim, δ-Oximino-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Benzoyl-buttersäure, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (WISLICENUS, KUHN, *A.* **302**, 221). — Prismen (aus Alkohol und Äther). F: 110°.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der γ-Benzoyl-buttersäure und Äthyljodid (WISLICENUS, KUHN, *A.* **302**, 220). — Farbloses Öl. Kp: 315°.

Oxim des Äthylesters, δ-Oximino-δ-phenyl-n-valeriansäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht die alkoh. Lösung des γ-Benzoyl-buttersäure-äthylesters mit salzsaurem Hydroxylamin und starker Sodalösung mehrere Stunden und äthert nach dem Verjagen des Alkohols aus (W., K., *A.* **302**, 220). — Prismen (aus Petroläther). F: 35—36°.

2. ***γ-Oxo-δ-phenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxo-δ-phenyl-n-valeriansäure, β-Phenacetyl-propionsäure, δ-Phenyl-lävulinsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation einer sodaalkalischen Lösung der γ-Benzyl-γ-benzal-brenzweinsäure mit 4%iger $KMnO_4$-Lösung (STOBBE, RUSSWURM, SCHULZ, *A.* **308**, 179). Aus dem Lacton der β-Brom-γ-oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (Syst. No. 2463) beim Kochen mit 200 Tln. Wasser oder beim Erwärmen mit verd. Sodalösung (FITTIG, STERN, *A.* **268**, 88. 91). Durch Einw. von Natronlauge auf das Lacton der β-Jod-γ-oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 172). Aus dem Lacton der γ-Oxy-δ-phenyl-α-butylen-α-carbonsäure (Syst. No. 2464) (vgl. THIELE, WEDEMANN, *A.* **347**, 132) beim Kochen mit Wasser oder mit Barytwasser (FI., STERN, *A.* **268**, 89). — Nadeln (aus Chloroform + wenig Ligroin). F: 55—56°; ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Äther, CS_2 und Benzol, schwer

in Ligroin (Fi., Stern). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht γ-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (S. 275) (Fi., Stern). — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Blätter (aus Wasser). Sehr lichtbeständig (Fi., Stern). — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 6H_2O$. Nädelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Fi., Stern). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Kugelige Krystallaggregate (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (Fi., Stern).

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Phenyl-lävulinsäure in wäßr. Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (Stobbe, Russwurm, Schulz, *A.* **308**, 179). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 182—183° (Gelbfärbung, Gasentwicklung).

3. ***β-Oxo-α-phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Oxo-α-phenyl-n-valeriansäure, Phenyl-propionyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Alkohol und HCl auf das Nitril (s. u.), Lösen des so entstehenden salzsauren Iminoäthers in Alkohol und Zufügen von Wasser (Dimroth, Feuchter, *B.* **36**, 2243). — Öl von esterartigem Geruch. Kp_{18}: 154—156°; löslich in NaOH; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelviolett, nach Zusatz von Natriumacetat braunrot (D., F., *B.* **36**, 2243). — Durch sukzessive Behandlung mit PCl_5 und mit Wasser werden β-Chlor-β-äthyl-α-phenyl-acrylsäure (Bd. IX, S. 622), β-Chlor-α-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure-äthylester (Bd. IX, S. 622) und andere Produkte gebildet (D., F., *B.* **36**, 2244). Einw. von Brom und von Phospborpentabromid: D., F., *B.* **36**, 2251. Mit Phenylhydrazin entsteht 3-Äthyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5) (D., F., *B.* **36**, 2244).

Amid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Eindampfen einer ätherischen, mit 1 Mol.-Gew. Alkohol versetzten und mit HCl gesättigten Lösung des Nitrils (s. u.) und Erhitzen bis zum Aufhören der Äthylchlorid-Entwicklung (Dimroth, Feuchter, *B.* **36**, 2244). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114—116°. Löslich in NaOH. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung intensiv violett. — Beim Kochen der Eisessig-Lösung mit Phenylhydrazin entsteht 3-Äthyl-1.4-diphenyl-pyrazolon-(5).

Nitril, α-Propionyl-benzylcyanid, Äthyl-[α-cyan-benzyl]-keton $C_{11}H_{11}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Propionsäureester und Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) durch Kondensation mit Natriumäthylat (Walther, Schickler, *J. pr.* [2] **55**, 344; Dimroth, Feuchter, *B.* **36**, 2242). — Täfelchen (aus Alkohol) (W., Sch.), Nadeln (aus verd. Alkohol) (D., F.). — F: 58° (W., Sch.), 70°; flüchtig mit Wasserdampf (D., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (W., Sch.; D., F.), schwer in Ligroin; leicht löslich in Alkalien (D., F.). — $FeCl_3$ färbt die alkal. Lösung gelbgrün, nach Zusatz von Natriumacetat dunkelviolettrot; Kupferacetat fällt ein hellgrünes Salz (D., F.).

4. ***γ-Oxo-α-phenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxo-α-phenyl-n-valeriansäure, α-Phenyl-β-acetyl-propionsäure, α-Phenyl-lävulinsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-monoäthylester vom Schmelzpunkt 132,5° $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1339) beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit Barytwasser (Weltner, *B.* **17**, 72). Aus dem α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-monoäthylester vom Schmelzpunkt 128° $HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ beim Kochen mit Barytwasser (W., *B.*, **18**, 791). Aus dem α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit Barytwasser (W., *B.* **17**, 72). Der Äthylester entsteht aus dem α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-monoäthylester vom Schmelzpunkt 132,5° beim Erhitzen auf 150° (W., *B.* **17**, 72; **18**, 790). α-Phenyl-lävulinsäure entsteht aus α-[α-Cyan-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1339) beim Kochen mit Kalilauge (Ruhemann, *Soc.* **85**, 1457). Das Amid (S. 710) entsteht beim Digerieren von ms-[α-Cyan-benzyl]-acetylaceton (S. 822) mit Kalilauge auf dem Wasserbade; es wird durch Kochen mit Alkali verseift (R., *Soc.* **85**, 1455). — Blättchen (aus Wasser). F: 126° (W., *B.* **17**, 72; R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther usw. (W., *B.* **17**, 72). — Geht beim Destillieren unter 38 mm Druck in das Lacton $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot CH\cdot CH{=}C\cdot CH_3\\ |\qquad\qquad |\\ CO\text{———}O\end{array}$ oder $\begin{array}{c}C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot C:CH_2\\ |\qquad\qquad |\\ CO\text{———}O\end{array}$ (Syst. No. 2464) über (Erdmann, *A.* **254**, 219). Wird von Natriumamalgam in γ-Oxy-α-phenyl-n-valeriansäure (S. 276) übergeführt (W., *B.* **17**, 73). Beim Erhitzen des feuchten Natriumsalzes mit P_2S_3 oder P_2S_5 entsteht 2-Methyl-4-phenyl-thiophen (Syst. No. 2368) (Paal, Püschel, *B.* **20**, 2559). — Zinksalz. Nadeln (aus Wasser) (W., *B.* **17**, 72).

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle. F: 71° (Weltner, *B.* **18**, 790 Anm.).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. im Artikel α-Phenyl-lävulinsäure. — Öl (W., *B.* **18**, 790).

Amid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im Artikel α-Phenyl-lävulinsäure. — Gelbe Prismen (aus Eisessig durch Wasser). F: 236° (Zers.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig (RUHEMANN, *Soc.* **85**, 1455).

5. ***α-Oxo-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxo-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure, α-Benzoyl-buttersäure, Äthyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht durch Vermischen von 5 g Benzoylessigester mit der Lösung von 0,6 g Natrium in 15 ccm absol. Alkohol unter Abkühlen, Zusatz von 10 g Äthyljodid und Erhitzen auf dem Wasserbade (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2130; P., *Soc.* **45**, 179); er wird mit 3%iger Kalilauge verseift (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 2047). Der Äthylester entsteht auch bei der Einw. von Äthyljodid in Gegenwart von Ag_2O auf Benzoylessigester (LANDER, *P. Ch. S.* No. 235). — Tafeln (aus Benzol-Petroläther). F: 85—87° (Gasentwicklung); zersetzt sich beim Aufbewahren (H., P.).

Oxim, β-Oximino-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzoyl-buttersäure-äthylester durch Oximierung in konzentriert-alkalischer, mit etwas Alkohol versetzter Lösung (HANTZSCH, MIOLATI, *B.* **26**, 1691). — Krystalle. F: 89—90°. — Wird durch konz. Schwefelsäure nicht verändert.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. im Artikel α-Benzoylbuttersäure. — Öl. Kp_{19}: 168—171° (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 2047); Kp_{90}: 210—211°; Kp_{150}: 223—224°; Kp_{225}: 231—232° (P., *Soc.* **47**, 241). Unlöslich in Kalilauge (P., *Soc.* **47**, 241). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Kalilauge vorwiegend in Propyl-phenyl-keton, Alkohol und CO_2, mit konz. alkoh. Kalilauge hauptsächlich in Benzoesäure, Buttersäure und Alkohol (BAEYER, P., *B.* **16**, 2130; P., *Soc.* **45**, 181). Die durch Einw. von in Toluol zerstäubtem Natrium erhaltene Natriumverbindung liefert beim Kochen mit Methyljodid α-Methyl-α-benzoyl-buttersäure-äthylester, mit Benzylchlorid Äthyl-benzyl-benzoyl-essigsäure-äthylester (H., P.).

α-[4-Nitro-benzoyl]-buttersäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen der Natriumverbindung des 4-Nitro-benzoyl-essigsäureäthylesters mit Äthyljodid und etwas Alkohol auf 100° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* **49**, 450). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 39—40°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und CS_2. — Selbst sehr verd. Kalilauge zersetzt sofort bis zu 4-Nitro-benzoesäure.

6. ***γ-Oxo-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxo-α-benzyl-buttersäure, β-Phenyl-α-acetyl-propionsäure, α-Benzyl-acetessigsäure, α-Acetyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht bei der Einw. von Benzylchlorid auf Natriumacetessigester in der Wärme (EHRLICH, *A.* **187**, 12; CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 179; FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 334); er wird durch Schütteln mit 2½%iger Kalilauge verseift (CERESOLE, *B.* **15**, 1871, 1875). — Aromatisch riechendes Öl. Schwer löslich in Wasser (CE.). — Zerfällt beim Erwärmen in CO_2 und Benzylaceton (Bd. VII, S. 314) (CE.). Das Bariumsalz gibt mit salpetriger Säure α-Isonitroso-α-benzyl-aceton (Bd. VII, S. 685) (CE.). — Das Bariumsalz ist in Wasser löslich; es reduziert in der Wärme Silberlösung; mit Eisenchlorid gibt es einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag (CE.).

Oxim, β-Oximino-α-benzyl-buttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Die Salze der Alkalien und Erden entstehen aus Methylbenzylisoxazolon

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C & \text{———} & CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ N - O - CO & & \end{matrix}$$

(Syst. No. 4279) durch hydrolytische Aufspaltung (SCHIFF, VICIANI, *B.* **30**, 1161). — Das freie Oxim ist nicht bekannt. — $NaC_{11}H_{12}O_3N$. *B.* Beim Zusatz von Natriumäthylat zur alkoholischen Lösung des Isoxazolons. Weißes, nicht hygroskopisches Pulver. — $Ba(C_{11}H_{12}O_3N)_2$. Krystallinisch.

Äthylester, Benzylacetessigester $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. im Artikel α-Benzyl-acetessigsäure. — Flüssig. Kp: 276° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 180), 283—284° (CHRIST, *A.* **268**, 123); Kp_{14}: 157—158° (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2556); Kp_{12}: 164—165° (CHR.), 163—165° (FICHTER, ALBER, *J. pr.* [2] **74**, 334). $D_{16,5}^{16,5}$: 1,036 (CO., BI.). — Gibt in alkoh. Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam β-Oxy-α-benzylbuttersäure (S. 227) (EHRLICH, *A.* **187**, 26) neben Benzylaceton (Bd. VII, S. 314) (FI., A.). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure β-Oxy-α-benzyl-buttersäureester, α-Benzyl-buttersäureester (Bd. IX, S. 558), β-Phenyl-α-acetyl-propionaldehyd (Bd. VII, S. 688), Äthyl-[β-benzyl-butyl]-äther (Bd. VI, S. 548) und β-Benzyl-butan (Bd. V, S. 434) (TAFEL, HAHL, *B.* **40**, 3313; T., JÜRGENS, *B.* **42**, 2556). Geht bei der Einw. von Ammoniak in α-Benzyl-acetessigsäure-amid (S. 711) über (GUARESCHI, *C.* **1897** II, 369; H. MEYER, *M.* **27**, 1090). Wird durch Kochen mit absolut-alkoholischer Kalilauge in Alkohol, CO_2 und Benzylaceton (Bd. VII, S. 314) zerlegt (EHRLICH, *A.* **187**, 15). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird 1-Methyl-inden-carbonsäure-(2) (Bd. IX,

S. 644) gebildet (v. PECHMANN, *B.* **16**, 516; ROSER, *A.* **247**, 157). Benzylacetessigester gibt mit Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak als Hauptprodukt α-Benzyl-acetessigsäureamid und in geringer Menge das Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitrils (Syst. No. 3353) (GUARESCHI, *C.* **1897** I, 369; **1905** II, 684). Liefert mit Thioharnstoff und Natriumäthylat das Methylbenzylthiouracil nebenstehender Formel (WHEELER, MC FARLAND, *Am.* **42**, 113). Gibt mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Alkali das (nicht isolierte) Benzyl-acetyl-malonsäure-äthylester-anilid $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (DIECKMANN, HOPPE, STEIN, *B.* **37**, 4633).

$$\begin{array}{l} HN—CO \\ SC\quad C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ HN—C\cdot CH_3 \end{array}$$

Benzylacetessigesterderivat des Malonsäuredihydrazids $C_{29}H_{36}O_6N_4$ = $CH_2[CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Malonsäuredihydrazid und Benzylacetessigester (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* **42**, 4800). — Nadeln. F: 129—130°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

α-Benzyl-acetessigsäure-amid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Benzyl-acetessigsäure-äthylester und NH_3 (GUARESCHI, *C.* **1897** I, 369; *C.* **1905** II, 684; H. MEYER, *M.* **27**, 1090). — Nadelförmige Krystalle (aus Wasser). F: 150—151° (G., *C.* **1905** II, 684; H. M.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol; die wäßr. neutrale, besser die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ violett (G., *C.* **1905** II, 684).

α-Benzyl-acetessigsäure-nitril $C_{11}H_{11}ON = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. Kp_{13}: 158° bis 166° (MOHR, *J. pr.* [2] **75**, 551).

β-Chlor-β-phenyl-α-acetyl-propionsäure-äthylester, α-[α-Chlor-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot CH(CHCl\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen (KNOEVENAGEL, *A.* **281**, 64). — *B.* Beide Formen entstehen, wenn man in ein Gemisch äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Acetessigester Chlorwasserstoff einleitet, bis die Masse zu erstarren beginnt (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 170; KN.). Man trennt die beiden Formen durch ein- bis zweimaliges Auskochen mit Petroläther; hierbei löst sich zunächst vorwiegend die niedriger schmelzende Form (CL., M.).

a) Niedrigerschmelzende Form. Prismen (aus Petroläther). F: 40—41°; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und CS_2 (CL., M., *A.* **218**, 180). — Zersetzt sich allmählich an feuchter Luft unter Abgabe von HCl. Gibt beim Kochen mit alkoh. Silberlösung sofort eine Fällung von AgCl.

b) Höherschmelzende Form. Kleine Rhomboeder oder Täfelchen (aus Petroläther). F: 71—72°; leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und CS_2, etwas schwerer in Alkohol (CL., M., *A.* **218**, 181). — Zersetzt sich an feuchter Luft unter Abgabe von HCl. Beim Kochen mit alkoh. Silberlösung wird AgCl gefällt.

α.β-Dibrom-β-phenyl-α-acetyl-propionsäure-äthylester, α-Brom-α-[α-brom-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_3Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot CBr(CHBr\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man tröpfelt Brom in eine Lösung von Benzalacetessigester (S. 731) in Chloroform (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 179). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 97—97,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Äther.

β-[4-Nitro-phenyl]-α-acetyl-propionsäure-äthylester, α-[4-Nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid und Natriumacetessigester in alkoh. Lösung (ROSER, *A.* **247**, 136, Anm. 1). — Nadeln. F: 145°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

7. ***δ-Oxo-δ-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Benzoyl-isobuttersäure, α-Methyl-β-benzoyl-propionsäure, α-Phenacyl-propionsäure, Methyl-phenacyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Brenzweinsäureanhydrid mit Benzol im Wasserbad in Gegenwart von $AlCl_3$ und zersetzt nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung das Reaktionsprodukt durch sehr verd. Salzsäure (KLOBB, *Bl.* [3] **23**, 511; OPPENHEIM, *B.* **34**, 4228). Man kondensiert Methylmalonsäurediäthylester und ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) bei Gegenwart von Natriumäthylat zu Methyl-phenacyl-malonester, verseift diesen mit Kalilauge und erhitzt die Methyl-phenacyl-malonsäure auf 165° (O., *B.* **34**, 4229). Durch Einw. von alkoh. Natronlauge auf Methyl-phenacyl-cyanessigsäure-methylester (Syst. No. 1339) (K., *Bl.* [3] **17**, 409). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 136° (K., *Bl.* [3] **17**, 409), 140,5° (O.). Sublimiert bei höherer Temperatur unzersetzt (K., *Bl.* [3] 17, 409). Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Chloroform, leicht in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Eisessig, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Ligroin und CS_2 (O.). — Liefert mit Hydrazinsulfat und Natronlauge das 6-Oxo-5-methyl-3-phenyl-pyridazin-tetrahydrid-(1.4.5.6) (Syst. No. 3568) (O.). Mit Phenylcarbonimid entsteht bei ca. 100° ein zähflüssiges Säureanhydrid, bei 180—200° 4-Methyl-

1.2-diphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3184) (K., *Bl.* [3] **19**, 394). — Kaliumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (K., *Bl.* [3] **17**, 410). — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Weißes Pulver (O.).

8. ***α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxo-β-phenyl-pivalinsäure, α-Benzoyl-isobuttersäure, Dimethyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von Benzonitril mit α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von Zink (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 599). Aus der Natriumverbindung des α-Benzoyl-propionsäure-äthylesters in siedendem Toluol mit Methyljodid (HOPE, PERKIN, *Soc.* **95**, 2046). — Öl. Kp_{19}: 153—156° (H., P.); Kp_{20}: 152° (B., C.).

9. ***2¹-Oxo-2-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Butyryl-benzoesäure, Butyrophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt auf Phthalsäure Propylmagnesiumbromid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Salzsäure (SIMONIS, ARAND, *B.* **42**, 3726). Man stellt durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natrium auf 175° das Propylidenphthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3)}{CO}>O$ (Syst. No. 2464) dar und löst dieses in mäßig konz. Kalilauge in der Wärme (BROMBERG, *B.* **29**, 1436, 1437). — Prismen. F: 87° (S., A.), 89° (B.).

10. ***2³-Oxo-2-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-[γ-Oxo-butyl]-benzoesäure, Benzylaceton-o-carbonsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von [ms-Benzyl-acetylaceton]-o-carbonsäure (S. 822) mit KOH (BÜLOW, DESENISS, *B.* **40**, 189). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 1 g Benzylacetessigester-o-carbonsäure (Syst. No. 1339) mit 100 ccm kaltgesättigtem Barytwasser (B., *A.* **236**, 192). — Nadeln (aus Wasser). F: 113° bis 114° (B., D.). Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (B.). — Ammoniumsalz. Krystalle. Schmilzt zwischen 140° und 150°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (B., D.).

11. ***γ-Oxo-γ-p-tolyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-p-tolyl-buttersäure, β-p-Toluyl-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid (BURCKER, *Bl.* [2] **49**, 449) in CS_2 (MUHR, *B.* **28**, 3215); man zerlegt das Reaktionsprodukt durch Behandeln mit Wasser und verd. Salzsäure (M.; vgl. B., *A. ch.* [5] **26**, 437). Das Chlorid dieser Säure entsteht aus gleichmolekularen Mengen Toluol und Succinylchlorid mit $AlCl_3$ in CS_2 (CLAUS, *B.* **20**, 1374, 1378). — *Darst.* Aus 20 g Bernsteinsäureanhydrid, 100 g Toluol und 30 g $AlCl_3$ beim 6—8-stdg. Erhitzen auf 40—50° oder besser beim 15-stdg. Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur; die Aufarbeitung erfolgt in der üblichen Weise (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3828). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 117° (M.), 120° (B., *Bl.* [2] **49**, 449), 127° (CL.; LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 111; K.). Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Aceton, Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in kaltem Wasser (B., *Bl.* [2] **49**, 449). Färbt sich, etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, rot und behält diese Farbe beim Erkalten (B., *Bl.* [2] **49**, 449). — β-p-Toluyl-propionsäure wird in sehr verd. Lösung mit $KMnO_4$ beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu Propiophenon-4.ω-dicarbonsäure (Syst. No. 1338), in sehr verd. alkal. Lösung durch $KMnO_4$ oder in verd. essigsaurer Lösung durch Chromsäure zu p-Toluylsäure oxydiert (L., D.). Reduktion: L., D. β-p-Toluyl-propionsäure wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° nicht gespalten (M.). Liefert mit Hydrazinsulfat und Natronlauge das 6-Oxo-3-p-tolyl-pyridazin-tetrahydrid-(1.4.5.6) (Syst. No. 3568) (L., D.; K.). — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Nadeln (B., *Bl.* [2] **49**, 449). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 4H_2O$. Warzen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser; wird bei 110° wasserfrei (B., *Bl.* [2] **49**, 449).

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der β-p-Toluyl-propionsäure und Methylalkohol mit Salzsäure (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 111). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 43°. Destilliert unzersetzt im Vakuum.

Amid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester der β-p-Toluyl-propionsäure und Ammoniak in gelinder Wärme (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 111). — *Blättchen. F: 160° (Blaufärbung). Löslich in heißem Wasser mit blauer Farbe.*

12. ***2¹-Oxo-2-isobutyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Isobutyryl-benzoesäure, Isobutyrophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man stellt durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Brenzweinsäure und Natriumacetat auf 290° das Isopropylidenphthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[:C(CH_3)_2]}{CO}>O$ (Syst. No. 2464) dar und kocht dieses

mit Kalilauge und etwas Alkohol (ROSER, *B.* **17**, 2776). Durch Verseifung des Produktes der Einw. von Zinkstaub auf Phthalsäureanhydrid und Isopropyljodid (GUCCI, *G.* **28** II, 505). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Äther). F: 120—121° (R.), 121,5—122° (G.). — Behandelt man 2-Isobutyryl-benzoesäure in alkal. Lösung mit Natriumamalgam und säuert die Lösung mit Salzsäure an, so erhält man 3-Isopropyl-phthalid $C_6H_4\langle{}^{CH[CH(CH_3)_2]}_{CO}\rangle O$ (Syst. No. 2463) (G.).

13. ***α-Oxo-α-p-tolyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxo-β-p-tolyl-isobuttersäure, α-p-Toluyl-propionsäure, Methyl-p-toluyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Imino-β-p-tolyl-isobuttersäure-nitril bezw. **β-Amino-β-p-tolyl-methacrylsäure-nitril** $C_{11}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):C(CH_3)\cdot CN$. „**p-Tolupropiodinitril**". *B.* Durch Eintragen von Natrium in eine äther. Lösung von p-Toluylsäure-nitril und Propionitril (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 113). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 98—99° (E. v. M.). —Liefert in alkohol. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin 4-Methyl-3-p-tolyl-isoxazolon-(5)-imid (O:N = 1:2) (Syst. No. 4279) (E. v. M.). Reaktion mit Amylnitrit in Äther: LUBLIN, *B.* **37**, 3469.

14. ***α-Oxo-4-isopropyl-phenylessigsäure, Cuminoylameisensäure, 4-Isopropyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 5 g 4-Isopropyl-phenylglykolsäure (S. 280), gelöst in 250 g Wasser und wenig Kalilauge, mit einer Lösung von 6 g $KMnO_4$ in 500 ccm Wasser (FILETI, AMORETTI, *G.* **21** I, 49). — Tafeln (aus Chloroform). F: 106—107°. Unlöslich in CS_2, Benzol und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther. — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Oxim, α-Oximino-4-isopropyl-phenylessigsäure $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Isopropyl-phenylglyoxylsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (FILETI, AMORETTI, *G.* **21** I, 51). — Prismen (aus Äther). F: 124° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, sonst fast unlöslich.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Isopropyl-phenylglyoxylsäure in absol. Alkohol durch HCl (F., A., *G.* **21** I, 51). — Öl.

Amid $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Isopropyl-phenylglyoxylsäure-äthylester mit alkoh. Ammoniak bei 120° (F., A., *G.*, **21** I, 51). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 189°. Löslich in Alkohol und Chloroform.

15. ***β-Oxo-β-[2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure, 2.5-Dimethyl-benzoylessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $-CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / CH_3

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Malonsäure-äthylester-chlorid und p-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (MARGUERY, *Bl.* [3] **33**, 550). — Schwach rosagefärbtes Öl. Kp_{14}: 176—180°. D_{19}^{19}: 1,081. n_D^{19}: 1,51718. Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ rot.. — Bildet eine krystallinische Cupriverbindung.

16. ***α-Oxo-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure, 2.4.6-Trimethyl-benzoylameisensäure, 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht aus Mesitylen, Äthoxalylchlorid und $AlCl_3$ in Nitrobenzol-Schwefelkohlenstoff-Lösung (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 363, 371; vgl. BOU., *C. r.* **124**, 157). 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure entsteht bei der Oxydation von 2.4.6-Trimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 332) durch verd. alkal. Kaliumpermanganatlösung bei 0°, neben anderen Produkten (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 504; DITTRICH, V. MEYER, *A.* **264**, 139; V. MEYER, MOLZ, *B.* **30**, 1273; VAN SCHERPENZEEL, *R.* **19**, 379). — Hellgelbe Krystalle (aus CS_2). Wird aus einer Lösung in Natriumdisulfit durch Schwefelsäure zunächst farblos ausgeschieden, färbt sich aber nach einigen Minuten gelb (V. ME., MOLZ). F: 114—117° (V. ME., MOLZ), 116° (VAN SCH.), 117—118° (BOU., *C. r.* **124**, 157; *Bl.* [3] **17**, 371), 118° (CL.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (CL.), schwer in CS_2 und Ligroin (D., V. ME.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}27\times 10^{-2}$ (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* **1**, No. 1, S. 15). — Bei der Destillation entstehen 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure, 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyd, CO_2 und CO (FEITH, *B.* **24**, 3543; V. ME., MOLZ). Zur

CH_3 / $-CO\cdot CO_2H$ / CH_3- $-CH_3$

Oxydation mit Kaliumpermanganat vgl. CL., *J. pr.* [2] **41**, 506; NOYES, *Am.* **20**, 808, 809; VAN SCH., *B.* **19**, 379, 382. Wird durch konz. Schwefelsäure in 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure übergeführt (VAN SCH.; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 356). Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und rotem Phosphor bei 160° 2.4.6-Trimethylphenylessigsäure (D., V. ME.). Zerfällt beim Destillieren der wäßrig-alkalischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure in Wasser, CO_2 und eso-Cyan-mesitylen (Bd. IX, S. 553) (BAUM, *B.* **28**, 3210). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (Cl.). — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 3 H_2O$ (F.). — $Zn(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 4 H_2O$. Blättchen (F.).

Hydrazon $C_{22}H_{24}O_4N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot C(CO_2H):N\cdot N:C(CO_2H)\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure beim Erhitzen mit einer wäßr. Hydrazinhydratlösung (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 157; *Bl.* [3] **17**, 371). — Krystallwasserhaltige Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in siedendem Wasser, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Schmilzt bei 200° unter Verlust von Wasser und CO_2 und Bildung des Azins des 2.4.6-Trimethyl-benzaldehyds (Bd. VII, S. 326).

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure, Methylalkohol und HCl (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 1587). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 273—275° (V. M., S.); Kp_{100}: 170° (FEITH, *B.* **24**, 3543).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. S. 713 bei 2.4.6-Trimethylphenylglyoxylsäure. — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 164—165° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 371).

Oxim des Isoamylesters, α-Oximino-2.4.6-trimethyl-phenylessigsäure-isoamylester $C_{16}H_{23}O_3N = (CH_3)_3C_6H_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. Öl (V. MEYER, *B.* **29**, 837).

3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-benzoylameisensäure, 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethylphenylglyoxylsäure $C_{11}H_{10}O_7N_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. 2.4.6-Trimethyl-phenylglyoxylsäure in 6 Tle. kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure (DITTRICH, V. MEYER, *A.* **264**, 143). — Nädelchen (aus Wasser). F: 178—180°.

Methylester $C_{12}H_{12}O_7N_2 = (CH_3)_3C_6(NO_2)_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-phenylglyoxylsäure, Methylalkohol und HCl (D., V. M., *A.* **264**, 144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—160°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leichter in Benzol und Chloroform.

17. ***α-Oxo-2.4.5-trimethyl-phenylessigsäure, 2.4.5-Trimethyl-benzoylameisensäure, 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{11}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.4.5-Trimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 333) mit 1 bis 1,2%iger $KMnO_4$-Lösung bei 12—14° (CLAUS, *J. pr.* [2] **41**, 509; DITTRICH, V. MEYER, *A.* **264**, 147; VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 329).

[Formel: $HO_2C\cdot CO$-Benzolring mit CH_3 (oben), CH_3, CH_3 (unten)]

Der Äthylester entsteht aus Äthoxalylchlorid, Pseudocumol und $AlCl_3$ in Nitrobenzol-Schwefelkohlenstoff-Lösung (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 17, 363, 369; vgl. BOU., *C. r.* **124**, 156). — Nädelchen. F: 61—62° (VAN SCH.), 75° (CL.), 76° (BOU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, löslich in heißem Wasser (CL.). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Durylsäure (Bd. IX, S. 554) (CL.; VAN SCH.), 2.5-Dimethyl-terephthalsäure (Bd. IX, S. 877) und 4.6-Dimethyl-isophthalsäure (Bd. IX, S. 877) (CL.). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bei 40—50° (VAN SCH.), bei 100° (B., *Bl.* [3] **17**, 370) CO ab unter Bildung von Durylsäure. — $NaC_{11}H_{11}O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Blättchen (CL.). — $KC_{11}H_{11}O_3 + H_2O$. Blättchen (CL.). — $AgC_{11}H_{11}O_3$. Krystallinischer Niederschlag (CL.). — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 3 H_2O$ (CL.). Rosettenförmige Aggregate. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 4 H_2O$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser (CL.).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei 2.4.5-Trimethyl-phenylglyoxylsäure. — Flüssig. Kp_{10}: 175—176° (BOUVEAULT, *C. r.* **124**, 156; *Bl.* [3] **17**, 370).

18. ***7-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonadien-(1.9)-on-(3)-carbonsäure-(2)*** bezw. ***2.7-Dimethyl-bicyclo-[2.2.2]-octadien-(2.4)-on-(6)-carbonsäure-(5)***

```
                H2C——C═══C·CO2H                  OC—CH————C·CH3
                        |      |                     |  CH·CH3  ‖
C11H12O3 = CH3·CH   CH    CO        bezw.     |  CH2     ‖
                H2C— —C——CH2                 HO2C·C=C — —CH
```

Eine Säure $C_{11}H_{12}O_3$, der vielleicht eine dieser Formeln zukommt, s. Bd. IX, S. 789.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$.

1. ***γ-Oxo-ε-phenyl-pentan-α-carbonsäure, γ-Oxo-ε-phenyl-n-capronsäure, δ-Benzyl-lävulinsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion der δ-Benzal-lävulinsäure (S. 735) mit Natriumamalgam in saurer Lösung im Wasserbade (ERDMANN, *A.* **258**, 131; HENKE, Dissertation [Halle 1891], S. 13). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 89° (H.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in CS_2 und kaltem Wasser (H.). In konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe löslich (H.). Gegen siedende verd. Schwefelsäure beständig (H.). — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2$. Nadeln (H.). — $Zn(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 2 H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (H.).

δ.ε-Dibrom-γ-oxo-ε-phenyl-n-capronsäure, δ-Brom-δ-[α-brom-benzyl]-lävulinsäure $C_{12}H_{12}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ERDMANN, *A.* **258**, 131. — *B.* Aus δ-Benzal-lävulinsäure und Brom, beide gelöst in Eisessig (ERLENMEYER, *B.* **23**, 76). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 153°. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen blaugrün.

2. ***β-Oxo-α-phenyl-pentan-α-carbonsäure, β-Oxo-α-phenyl-n-capronsäure, Phenyl-butyryl-essigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Nitril, α-Butyryl-benzylcyanid, Propyl-[α-cyan-benzyl]-keton $C_{12}H_{13}ON = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid und Buttersäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat im Wasserbade (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 346). — Öl. — Läßt sich mittels Hydroxylamins in 3-Propyl-4-phenyl-isoxazolon-(5)-imid (O:N = 1:2) (Syst. No. 4279) überführen.

3. ***α-Oxo-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure, α-Benzoyl-n-valeriansäure, Propyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Propyljodid im geschlossenen Gefäß bei 100° (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 160). — Flüssig. Kp_{225}: 238—239°; Kp_{300}: 250—252°. — Liefert mit PCl_5 β-Chlor-α-propyl-zimtsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CCl:C(C_3H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gibt beim Kochen mit verd. alkoh. Kali Butyl-phenyl-keton (Bd. VII, S. 327).

4. ***α-Oxo-α-phenyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-β-benzoyl-propionsäure, α-Phenacyl-buttersäure, Äthyl-phenacyl-essigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthyl-phenacyl-malonsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (DITTRICH, PAAL, *B.* **21**, 3456; EIJKMAN, *C.* **1904 I**, 1259). Beim Kochen von Äthyl-phenacyl-cyanessigsäure-äthylester mit alkoh. Natronlauge (KLOBB, *Bl.* [3] **17**, 410.) Bei der Oxydation von β-Äthyl-β-styryl-propiophenon (Bd. VII, S. 495) mit $KMnO_4$ in Aceton (KOHLER, *B.* **38**, 1207). — Nadeln (aus Ligroin). F: 81—83° (D., P.), 83° (KL.), 87° (E.), 93—94° (KO.). Sublimierbar (KL.). Nicht unzersetzt destillierbar (D., P.). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser (KL.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (KO.). — Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in γ-Oxy-α-äthyl-γ-phenyl-buttersäure bezw. deren Lacton (Syst. No. 2463) überführen (E.). — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Blätter (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (D., P.).

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff (DITTRICH, PAAL, *B.* **21**, 3457). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

5. ***δ-Oxo-β-phenyl-pentan-α-carbonsäure, δ-Oxo-β-phenyl-n-capronsäure, β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim anhaltendem Kochen von 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5) (Bd. VII, S. 706) mit wäßr. Alkalien (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] **43**, 393) oder mit Säuren (VORLÄNDER, *B.* **27**, 2057). Bei zweitägigem Kochen des Äthylesters der 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1) (Phenyldihydroresorcylsäure, S. 826) mit Salzsäure (D: 1,1) (V., *B.* **27**, 2057). Beim Erhitzen von β-Phenyl-β-acetonyl-isobernsteinsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1340) über ihren Schmelzpunkt (V., KNÖTZSCH, *A.* **294**, 321). Beim Erhitzen von 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-pyridintetrahydrid-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3366) mit 20%iger Salzsäure auf 100° (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, *B.* **35**, 2177). Beim Erhitzen des 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-pyridintetrahydrid-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylesters (Syst. No. 3368) mit 1 Tl. konz. Salzsäure und 2 Tln. Wasser am Rückflußkühler (KNOEV., FRIES, *B.* **31**, 763). — *Darst.* Man kocht 20 g 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester 15—20 Stdn. mit 55 g krystallisiertem Barythydrat und 400 ccm Wasser, neutralisiert mit Salzsäure und dampft ein (V., KNÖTZSCH, *A.* **294**, 322). — Prismen (aus Wasser oder CS_2), Nadeln (aus Ligroin). F: 83—84° (M., FREER), 84—85° (KNOEV., FRIES). 100 ccm einer bei 25° gesättigten

wäßr. Lösung enthalten 0,738 g Säure (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 189). Kaum löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther (M., FEER), Aceton und Eisessig, löslich in Chloroform, Benzol und CS_2 (V., *B.* **27**, 2057). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,2 \times 10^{-5}$ (v. SCH., V., *A.* **308**, 189). — Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser und Ansäuern der Lösung mit H_2SO_4 in β-Phenyl-δ-caprolacton (Syst. No. 2463) überführen (V., KNÖTZSCH). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Lacton $C_6H_5\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH_2\cdot CO}>O$ (Syst. No. 2464) (V., KNÖTZSCH). Bildet mit Hydroxylamin in wäßr. Alkohol ein Oxim (s. u.) (V., KNÖTZSCH). — $AgC_{12}H_{13}O_3 + {}^1/_2 H_2O$. Weißer Niederschlag (M., FEER). — $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2$. Amorph. Leicht löslich in Wasser (V., KNÖTZSCH).

Oxim, δ-Oximino-β-phenyl-n-capronsäure $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösung der Säure mit wäßr. Hydroxylaminlösung (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 324). — Tafeln (aus siedendem Wasser). F: 127°. Löslich in Sodalösung und verd. Mineralsäuren, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser.

β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure-äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure mit Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 323). — Kp_{20}: 186—189°. — Beim Stehen mit alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther entsteht 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5).

β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure-amid $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Lacton $C_6H_5\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH_2\cdot CO}>O$ (Syst. No. 2464) beim Schütteln mit überschüssigem konz. Ammoniak (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 326). — Tafeln oder Prismen (aus kochendem Wasser), die 1 Mol. H_2O enthalten. Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 128°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und kochendem Wasser, schwer in Äther und Benzol. — Geht durch längeres Erhitzen auf 100° in 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-pyridintetrahydrid vom Schmelzpunkt 137° (Syst. No. 3184) über.

β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure-methylamid $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln des Lactons $C_6H_5\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CH_3)}{CH_2\cdot CO}>O$ (Syst. No. 2464) mit 30%iger Methylaminlösung (V., K., *A.* **294**, 328). — F: 143°. Reichlich löslich in Äther. — Durch Auflösen in konz. Methylaminlösung und Verdunsten erhält man eine aus Äther in Nadeln krystallierende Verbindung $C_{27}H_{41}O_5N_3$ (?) $= 2\,C_{13}H_{17}O_2N + CH_3\cdot NH_2 + H_2O$ (?), welche beim Erhitzen auf 100° das Methylamid hinterläßt.

6. ***β-Benzoyl-n-valeriansäure*** bezw. ***β-[α-Oxy-benzal]-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):C(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β-Äthyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ über ihren Schmelzpunkt (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 78,5°. $D^{79,05}$: 1,0878. $n_\alpha^{79,05}$: 1,50742. Löslich in Äther und Benzol. — Wird durch Kaliumpermanganat zu Benzoesäure oxydiert. Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in γ-Oxy-β-äthyl-γ-phenyl-buttersäure bezw. deren Lacton (Syst. No. 2463) überführen. Reagiert mit Brom unter Bildung von x.x-Dibrom-[β-benzoyl-n-valeriansäure] (s. u.). Trockne Destillation mit Kalk ergibt Acetophenon. Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid das Acetat der γ-Oxy-β-äthyl-γ-phenyl-vinylessigsäure (S. 316).

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 175°; $D^{17,9}$: 1,0612; $n_\alpha^{17,9}$: 1,50548 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258).

x.x-Dibrom-[β-benzoyl-n-valeriansäure] $C_{12}H_{12}O_3Br_2 = C_{11}H_{11}OBr_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Benzoyl-n-valeriansäure und Brom in Eisessig (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 150°. — Gibt das Brom an verd. Alkali ab.

7. ***γ-Oxo-β-benzyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxo-β-benzyl-n-valeriansäure, γ-Phenyl-β-acetyl-buttersäure, β-Benzyl-lävulinsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 700 g Natriumamalgam (mit 8% Na) in ein (durch verd. Schwefelsäure stets sauer gehaltenes) Gemisch aus 50 g β-Benzal-lävulinsäure und 300 ccm heißem Wasser; man kühlt schließlich durch hineingeworfene Eisstücke ab, übersättigt mit Soda, schüttelt die filtrierte Lösung mit Äther aus und fällt sie durch verd. Schwefelsäure (ERDMANN, *A.* **254**, 202). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99° (korr.). Kp_{40}: 230—235°. — Zerfällt bei der Destillation an der Luft teilweise in Wasser und ein Lacton $C_{12}H_{12}O_2$ (Syst. No. 2464). Wird in alkal. Lösung von Natriumamalgam zu γ-Oxy-β-benzyl-n-valeriansäure (S. 283) reduziert. Wird durch Kochen mit Kalilauge oder durch verd. Schwefelsäure nicht verändert. Die gelbe Lösung in Schwefelsäure wird aber nach 1—2 Tagen dunkelblaugrün. — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 3\,H_2O$. Warzen.

Oxim, γ-Oximino-β-benzyl-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen von β-Benzyl-lävulinsäure mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda (ERDMANN, *A.* **254**, 207). — Zähflüssig. Schwer löslich in Wasser.

8. ***α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, Methyl-äthyl-benzoyl-essigsäure, α-Methyl-α-benzoyl-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Benzoyl-buttersäure-äthylesters in siedendem Toluol und Methyljodid (HOPE, PERKIN jun., *Soc.* **95**, 2049). Aus der Natriumverbindung des α-Benzoyl-propionsäure-äthylesters und Äthyljodid in siedendem Toluol (H., P.). — Öl. Kp_{18}: 163—165°.

9. ***γ-Oxo-β-methyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-acetyl-isobuttersäure, α-Methyl-α-benzyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-α-benzyl-acetessigsäure-äthylester und Methyljodid oder aus Natrium-α-methyl-acetessigsäure-äthylester und Benzylchlorid (BISCHOFF, CONRAD, *A.* **204**, 179, 180). — Flüssig. Kp: 287° (B., C.), 291—293° (korr.) (H. MEYER, *M.* **27**, 1090); Kp_{14}: 163° (TAFEL, JÜRGENS, *B.* **42**, 2556). $D_{17,5}^{23}$: 1,046 (B., C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (B., C.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion mit Bleikathode in wäßr.-alkoh. Schwefelsäure bei 55—60° β-Methyl-β-benzyl-butan (Bd. V, S. 445) (T., J.). Liefert mit wäßr. Ammoniak Methyl-benzyl-essigsäure-amid (Bd. IX, S. 543) (H., M.). Wird durch Erhitzen mit konz. Kalilauge in Methyl-benzyl-essigsäure übergeführt (Bd. IX, S. 542) (B., C.).

10. ***α-Oxo-γ-methyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Benzoyl-isovaleriansäure, Isopropyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester und Isopropyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 164). — Flüssig. Kp_{225}: 236—237°.

11. ***γ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Phenacetyl-isobuttersäure, α.α-Dimethyl-γ-phenyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert Benzylcyanid und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von Zink und zersetzt dann mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **132**, 480). — Kp_{16}: 164—165°.

12. ***δ-Oxo-β-methyl-γ-phenyl-butan-β-carbonsäure, γ-Oxo-α.α-dimethyl-β-phenyl-buttersäure, β-Phenyl-β-formyl-pivalinsäure*** hezw. ***5-Oxy-2-oxo-3.3-dimethyl-4-phenyl-furantetrahydrid, γ-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-butyrolacton*** $C_{12}H_{14}O_3 = OHC\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ hezw. $\begin{array}{l}(CH_3)_2C——CO\\ C_6H_5\cdot HC—CH(OH)\end{array}\!\!>O$. *B.* Durch allmähliches Eintragen der äquimolekularen Menge 20%iger wäßr. Kalilauge in auf 70° erwärmtes 2-Oxo-3.3-dimethyl-4-phenyl-furan-dihydrid-(2.3) $\begin{array}{l}(CH_3)_2C—CO\\ C_6H_5\cdot C:CH\end{array}\!\!>O$ (Syst. No. 2464) (BLAISE, COURTOT, *C. r.* **141**, 41; *Bl.* [3] **35**, 1002). — Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 120° und schmilzt hei 131°. — Reagiert mit Hydroxylamin, Hydrazin und Semicarbazid als Aldehyd. Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 α.α-Dimethyl-α'-phenyl-bernsteinsäure.

Oxim, γ-Oximino-α.α-dimethyl-β-phenyl-buttersäure $C_{12}H_{15}O_3N = HO\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Oxo-α.α-dimethyl-β-phenyl-huttersäure in alkal. Lösung und der herechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin (B., C., *Bl.* [3] **35**, 1003). — Krystalle (aus Wasser). Beginnt gegen 140° sich zu zersetzen und schmilzt gegen 155°. — Hydroxylaminsalz $C_{12}H_{15}O_3N + NH_2\cdot OH$. Nadeln (aus Benzol). F: 130° (Zers.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Semicarbazon $C_{13}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-Oxo-α.α-dimethyl-β-phenyl-buttersäure und salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Natriumacetat (B., C., *Bl.* [3] **35**, 1003). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220° (Zers.). Unlöslich in Äther. — $Ca(C_{13}H_{16}O_3N_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol).

Azin $C_{24}H_{28}O_4N_2 = HO_2C\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. γ-Oxo-α.α-dimethyl-β-phenyl-huttersäure und 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat

in verd. Alkohol (B., C., *Bl.* [3] **35**, 1004). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol.

13. ***2^1-Oxo-2-isoamyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Isovaleryl-benzoesäure, Isovalerophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{12}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Isobutyliden-phthalid (Syst. No. 2464) mit Kalilauge bis zur Lösung (BROMBERG, *B.* **29**, 1440). — Nadeln (aus Äther durch Petroläther). F: 88°.

14. ***γ-Oxo-α-m-tolyl-butan-β-carbonsäure, β-m-Tolyl-α-acetyl-propionsäure, α-m-Tolubenzyl-acetessigsäure, α-m-Xylyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und m-Xylylbromid bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung (RYAN, *B.* **31**, 2129). — Gelbliches Öl. Kp_{36}: 195°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Löst sich langsam in verd. Alkali. Aus dieser Lösung fällt konz. Natronlauge ein krystallisiertes Natriumsalz.

15. ***α-Oxo-β-methyl-α-p-tolyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxo-β-p-tolyl-pivalinsäure, α-p-Toluyl-isobuttersäure, Dimethyl-p-toluyl-essigsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man kondensiert p-Tolunitril und α-Brom-isobuttersäure-äthylester in Gegenwart von Zink und zersetzt dann mit Wasser (BLAISE, *C. r.* **132**, 479). — Kp_{25}: 169—172°.

16. ***γ-Oxo-γ-[4-äthyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[4-äthyl-phenyl]-buttersäure, β-[4-Äthyl-benzoyl]-propionsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$ = $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthylbenzol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). — Nadeln. F: 90°.

17. ***α-Oxo-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure, 4-Isopropyl-phenylbrenztraubensäure, Cuminylglyoxylsäure*** bezw. ***α-Oxy-β-[4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, α-Oxy-4-isopropyl-zimtsäure, Cuminalglykolsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen des 2-Phenyl-4-cuminal-oxazolons-(5) $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot N:C\cdot C_6H_5$ (mit $CO-O$ ringgeschlossen) (Syst. No. 4284) mit 3 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd und der 6—8-fachen Menge Wasser (ERLENMEYER jun., MATTER, *A.* **337**, 281). — Farblose Blättchen (aus Chloroform und Ligroin). F: 78°. Zersetzt sich an der Luft. Färbt $FeCl_3$-Lösung grün.

α-Benzimino-β-[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure bezw. α-Benzamino-β-[4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, Cuminal-hippursäure $C_{19}H_{19}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1/4-stdg. Erwärmen des 2-Phenyl-4-cuminal-oxazolons-(5) mit etwas überschüssiger Natronlauge (E. jun., M., *A.* **337**, 279). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 201°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Benzol.

Methylester $C_{20}H_{21}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des 2-Phenyl-4-cuminal-oxazolons-(5) mit methylalkoholischer Natronlauge (E. jun., M., *A.* **337**, 279). — Farblose Krystalle (aus Methylalkohol). F: 128°.

Äthylester $C_{21}H_{23}O_3N$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen des 2-Phenyl-4-cuminal-oxazolons-(5) mit äthylalkoholischer Natronlauge (E. jun., M., *A.* **337**, 279). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

Amid $C_{19}H_{20}O_2N_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen des 2-Phenyl-4-cuminal-oxazolons-(5) mit wäßr.-alkoh. Ammoniak (E. jun., M., *A.* **337**, 280). — Farblose Nadeln (aus Chloroform). F: 170°. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge 5-Oxo-2-phenyl-4-cuminal-imidazoldihydrid (Syst. No. 3573).

18. ***γ-Oxo-γ-[3.4-dimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[3.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure, β-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-propionsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Xylol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3216). — Nadeln. F: 105°. — Spaltet bei 5-stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 150° nur Spuren von o-Xylol ab.

CH_3 / CH_3 (Benzolring) / $CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$

19. *γ-Oxo-γ-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.5-dimethyl-phenyl]-buttersäure, β-[2.5-Dimethyl-benzoyl]-propionsäure* $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Xylol und Bernsteinsäureanhydrid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3215, 3216). Durch Einw. von p-Xylol auf Succinylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzung des entstandenen Chlorids mit Wasser (CLAUS, *B.* **20**. 1374, 1378). — Nadeln. F: 84° (C.), 62° (M.). — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° p-Xylol ab.

CH_3 / $\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / CH_3

20. *γ-Oxo-γ-[2.4-dimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure, β-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-propionsäure* $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Xylol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3216). Durch Einw. von m-Xylol auf Succinylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzung des entstandenen Chlorids mit Wasser (CLAUS, *B.* **20**, 1374, 1376). — Nadeln. F: 108° (C.), 106° (M.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig (C.). — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° m-Xylol ab (M.). — $NaC_{12}H_{13}O_3 + 4H_2O$. Nadeln (C.). — $KC_{12}H_{13}O_3 + 4H_2O$. Krusten. Leicht löslich in Wasser (C.). — $AgC_{12}H_{13}O_3$. Krystallinischer Niederschlag (C.). — $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 3H_2O$. Kurze Nadeln (C.). — $Pb(C_{12}H_{13}O_3)_2$. Pulveriger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser (C.).

CH_3 / $\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / CH_3

21. *α-Oxo-α-[2.5-dimethyl-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-Oxo-β-[2.5-dimethyl-phenyl]-isobuttersäure, α-[2.5-Dimethyl-benzoyl]-propionsäure* $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ / CH_3

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylmalonsäure-äthylester-chlorid und p-Xylol in CS_2-Lösung bei Gegenwart von $AlCl_3$ (MARGUERY, *Bl.* [3] **33**, 551). — Öl. Kp_{18}: 190—195°. D_{19}^{19}: 1,038. n_D^{19}: 1,50623. Färbt sich mit $FeCl_3$ blauviolett. — Liefert bei der Verseifung mit kalter wäßr. 3%iger Kalilauge eine Säure, die sich rasch unter CO_2-Entwicklung zu Äthyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 332) zersetzt.

22. *2¹-Oxo-5-methyl-2-tert.-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Methyl-2-[oxo-tert.-butyl]-benzoesäure, Jonegenalid* $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht (neben anderen Produkten) bei der Einw. von CrO_3 auf Jonen (Bd. V, S. 506) in Eisessig (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2696). — Blättchen (aus Benzol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, warmem $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Löslich in Natronlauge, durch Säuren fällbar. — $KMnO_4$ oxydiert in alkal. Lösung zu α-[4-Methyl-2-carboxy-phenyl]-isobuttersäure (Jonegendicarbonsäure, Bd. IX, S. 888).

CO_2H / $CH_3\cdot C_6H_3\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ bezw. $OC\cdot O\cdot CH\cdot OH$ / $C(CH_3)_2$ / CH_3

23. *α-Oxo-4-methyl-2-propyl-phenylessigsäure, 4-Methyl-2-propyl-benzoylameisensäure, 4-Methyl-2-propyl-phenylglyoxylsäure* $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Methyl-[4-methyl-2-propyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 336) mit einer verd. wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. $KMnO_4$ in der Kälte (CLAUS, *J. pr.* [2] **46**, 493). — Öl. — Zerfällt bei der Destillation in 4-Methyl-2-propyl-benzaldehyd, 4-Methyl-2-propyl-benzoesäure, CO_2 und CO. — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol).

CH_3 / $CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ / $CO\cdot CO_2H$

24. *α-Oxo-carvacrylessigsäure, 2-Methyl-5-isopropyl-benzoylameisensäure, Carvacrylglyoxylsäure* $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-carvacryl-keton (Bd. VII, S. 336) (CLAUS, *B.* **19**, 233; *J. pr.* [2] **42**, 512; vgl. C., *J. pr.* [2] **46**, 485 Anm.), Äthyl-carvacryl-keton (Bd. VII, S. 339) (C., *J. pr.* [2] **43**, 533) oder Propyl-carvacryl-keton (Bd. VII, S. 342) (C., *J. pr.* [2] **43**, 536) mit Kaliumpermanganat in der Kälte. Man behandelt Methyl-carvacryl-keton in CS_2 mit 1 Mol.-Gew. Brom und oxydiert das Reaktionsprodukt mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 912; **19**, 139; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1022). — Dickflüssiges Öl, das im Exsiccator allmählich fest wird (C., *B.* **19**, 233). Schwer löslich in

CH_3 / $\cdot CO\cdot CO_2H$ / $CH(CH_3)_2$

Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig (C., *J. pr.* [2] **42**, 512). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200—220° unter CO_2-Entwicklung (C., *J. pr.* [2] **42**, 512). Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 562) (C., *J. pr.* [2] **43**, 139). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme (C., *J. pr.* [2] **43**, 139) oder mit verd. Salpetersäure (D: 1,1) (C., *B.* **19**, 233; *J. pr.* [2] **42**, 512) geht die Oxydation weiter und es bildet sich vorwiegend 4-Methyl-isophthalsäure. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Alkohol wird α-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenylessigsäure (S. 285) gebildet (C., *J. pr.* [2] **42**, 513). — $AgC_{12}H_{13}O_3$. Flockiger Niederschlag (C., *J. pr.* [2] **42**, 512). — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser (C., *J. pr.* [2] **42**, 512). — $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Blättrig krystallinische Masse. In Wasser leicht löslich (C., *J. pr.* [2] **42**, 513).

Äthylester $C_{14}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintröpfeln von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-äthylester-chlorid in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. p-Cymol und 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$; man zersetzt das Produkt mit kaltem Wasser (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 941, 1021, 1022; vgl. VERLEY, *Bl.* [3] **17**, 911; **19**, 139). — Unangenehm riechendes Öl (in der Verdünnung erinnert der Geruch etwas an Veilchen) (V., *Bl.* [3] **17**, 911). Kp_{10}: 180° (B., *Bl.* [3] **17**, 1020); Kp_{21}: 186° (V., *Bl.* [3] **19**, 139). D^0: 0,9841 (V., *Bl.* [3] **17**, 911). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure 4-Methyl-isophthalsäure (V., *Bl.* [3] **17**, 911).

25. ***α-Oxo-2.3.4.5-tetramethyl-phenylessigsäure, 2.3.4.5-Tetramethyl-benzoylameisensäure, 2.3.4.5-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gemäßigter Oxydation von Methyl-[2.3.4.5-tetramethyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 337) durch $KMnO_4$ in der Kälte (CLAUS, FÖHLISCH, *J. pr.* [2] **38**, 232). — Zähes Öl. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol usw. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Oxy-2.3.4.5-tetramethyl-phenylessigsäure (S. 286), bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure 2.3.4.5-Tetramethyl-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 569). — $Cu(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 3H_2O$. Grüne Wärzchen. — $AgC_{12}H_{13}O_3$. Flockiger Niederschlag. — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln.

[Formel: $HO_2C \cdot CO$-Benzolring mit CH_3, CH_3, CH_3, CH_3]

26. ***α-Oxo-2.3.4.6-tetramethyl-phenylessigsäure, 2.3.4.6-Tetramethyl-benzoylameisensäure, 2.3.4.6-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Methyl-[2.3.4.6-tetramethyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 337) mit $KMnO_4$ in der Kälte (CLAUS, FOECKING, *B.* **20**, 3099). — Hellgelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser oder Alkohol α-Oxy-2.3.4.6-tetramethyl-phenylessigsäure (S. 286). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $NaC_{12}H_{13}O_3 + 5H_2O$. Krystallkrusten. — $Cu(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 5H_2O$. Hellgrüne Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $AgC_{12}H_{13}O_3$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Körner. — $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 5H_2O$. Warzen.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, $CO \cdot CO_2H$]

27. ***α-Oxo-2.3.5.6-tetramethyl-phenylessigsäure, 2.3.5.6-Tetramethyl-benzoylameisensäure, 2.3.5.6-Tetramethyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{12}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation des Methyl-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-ketons (Bd. VII, S. 337) mit $KMnO_4$ in der Kälte (CLAUS, FOECKING, *B.* **20**, 3102). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 124°. Zersetzt sich bei ca. 280°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in siedendem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Oxy-2.3.5.6-tetramethyl-phenylessigsäure (S. 286). — $KC_{12}H_{13}O_3 + 5H_2O$. Krystallinisch. Äußerst löslich in Wasser. — $AgC_{12}H_{13}O_3$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ca(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 9H_2O$. Undeutliche Warzen. — $Ba(C_{12}H_{13}O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Warzen.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, $CO \cdot CO_2H$]

6. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_3$.

1. ***ζ-Oxo-ζ-phenyl-hexan-α-carbonsäure, ζ-Oxo-ζ-phenyl-önanthsäure, ε-Benzoyl-n-capronsäure, Caprophenon-ω-carbonsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α.ε-Dibenzoyl-n-capronsäure-äthylester (S. 834) mit alkoh. Kali, neben α.ε-Dibenzoyl-pentan (Bd. VII, S. 777) und Benzoesäure (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **55**, 347, 350). — Glänzende Tafeln (aus Petroläther), Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 81—82°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in kaltem Petroläther. — $AgC_{13}H_{15}O_3$. Amorpher Niederschlag.

Oxim $C_{12}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln der ε-Benzoyl-n-capronsäure in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem Kali (K., P., *Soc.* **55**, 351). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol durch Petroläther). F: 75°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol.

2. ***α-Oxo-α-phenyl-hexan-γ-carbonsäure, α-Propyl-β-benzoyl-propionsäure, α-Phenacyl-n-valeriansäure, Propyl-phenacyl-essigsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Propylphenacylcyanessigsäure-äthylester (Syst. No. 1340) mit alkoh. Alkali (KLOBB, *Bl.* [3] **17**, 410). — Nadeln (aus Wasser). F: 56°.

3. ***γ-Oxo-β-methyl-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-propionyl-isobuttersäure, Methyl-benzyl-propionyl-essigsäure, α-Benzyl-α-propionyl-propionsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Propionyl-propionsäure-äthylester (Bd. III, S. 686) durch Einw. von Benzylbromid und Natriumäthylatlösung (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1269). — Öl. Kp_{20-21}: 179—183°. — Bei 3-stdg. Kochen mit Natriumalkoholat in absol. Alkohol erhält man Methyl-benzyl-essigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 542).

4. ***α-Oxo-δ-methyl-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure, α-Benzoyl-isocapronsäure, Isobutyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Isobutyljodid bei 100° (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 165). — Flüssig. Kp_{225}: 246—247°.

5. ***α-Oxo-β-äthyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, Diäthyl-benzoyl-essigsäure, α-Äthyl-α-benzoyl-buttersäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Lösung von Natrium-α-benzoyl-buttersäure-äthylester in Toluol mit Äthyljodid (HOPE, PERKIN jun., *Soc.* **95**, 2048; vgl. BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2131; P., *Soc.* **45**, 182). — Öl. Kp_{20}: 179—183° (H., P.). — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge in Benzoesäure, Diäthyl-essigsäure, ω.ω-Diäthyl-acetophenon, CO_2 und Alkohol gespalten (B., P.; P.).

6. ***β-Oxo-γ-benzyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-α-benzyl-acetessigsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Benzylacetessigsäure-äthylester, Natriumäthylat und Äthyljodid (CONRAD, *B.* **11**, 1057). — Kp: 295—298° (C.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung vollständig in Essigester und Äthyl-benzyl-essigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 558) gespalten (DIECKMANN, *B.* **33**, 2681).

7. ***γ-Oxo-γ-[4-isopropyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[4-isopropyl-phenyl]-buttersäure, β-Cuminoyl-propionsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cumol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). — Nadeln. F: 72°.

8. ***γ-Oxo-γ-[3 oder 4-methyl-4 oder 3-äthyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[3 oder 4-methyl-4 oder 3-äthyl-phenyl]-buttersäure, β-[3 oder 4-Methyl-4 oder 3-äthyl-benzoyl]-propionsäure*** $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-2-äthyl-benzol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). — Nadeln. F: 78°.

9. ***5-Methyl-2-butyryl-phenylessigsäure*** $C_{13}H_{16}O_3$ (Formel I) oder ***2-Methyl-6-[β-oxo-n-amyl]-benzoesäure*** $C_{13}H_{16}O_3$ (Formel II). *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von je 1 g des (aus m-Xylol, Äthylmalonsäuredichlorid und $AlCl_3$ erhältlichen) Dioxy-methyl-

I. [Benzolring mit CH_3 oben, $-CH_2 \cdot CO_2H$, unten $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$]

II. [Benzolring mit CH_3, $-CO_2H$, $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$]

äthyl-naphthalins (Bd. VI, S. 988) mit 20 ccm kaltgesättigtem Barytwasser im geschlossenen Rohr (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] **3**, 124). — Prismen (aus Eisessig). F: 73—74°. Wird aus den Salzen ölig gefällt. — Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht 3 oder 5-Methyl-2-carboxy-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 875). — $Ba(C_{13}H_{15}O_3)_2$ (bei 100°). Nadeln oder Prismen.

10. ***γ-Oxo-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-buttersäure, β-[2.4.6-Trimethyl-benzoyl]-propionsäure*** $C_{13}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 5 g Mesitylen, gelöst in 45 g CS_2, mit 4,16 g Bernsteinsäureanhydrid und 6,5 g $AlCl_3$; man zersetzt das ausgeschiedene Produkt durch Eiswasser (V. MEYER, *B.* **28**, 1269). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 109° (V. ME.), 106° (MUHR, *B.* **28**, 3216). — Zerfällt beim Erhitzen mit HI auf 160° (V. ME.) oder mit konz. Salzsäure (V. ME.; MUHR) in Mesitylen und Bernsteinsäure. Überführung in Oxim oder Hydrazon gelingt nicht (KULLGREN, *Öf. Sv.* **1896**, 393).

CH_3, CH_3, CH_3 · C_6H_2 ·$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$

11. ***γ-Oxo-γ-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-buttersäure, β-[2.4.5-Trimethyl-benzoyl]-propionsäure*** $C_{13}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pseudocumol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3216). Das Chlorid entsteht aus Pseudocumol und Succinylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* **20**, 1378). — Nadeln. F: 98° (M.), 105° (C.). — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Pseudocumol ab (M.).

$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO$-$C_6H_2(CH_3)_3$

12. ***α-Oxo-pentamethylphenylessigsäure, Pentamethylbenzoylameisensäure, Pentamethylphenylglyoxylsäure*** $C_{13}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Methyl-[pentamethylphenyl]-keton $CH_3\cdot CO\cdot C_6(CH_3)_5$ mit $KMnO_4$ in der Kälte (JACOBSEN, *B.* **22**, 1218). Der Äthylester entsteht durch gelindes Erwärmen einer Lösung von 50 g Pentamethylbenzol in 40 g Oxalsäure-äthylesterchlorid mit 15 g $AlCl_3$ und Behandlung des Produktes mit salzsäurehaltigem Wasser; man verseift den Ester durch heiße Natronlauge (JACOBSEN). — Gelbe Prismen (aus warmem Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Eisessig und CS_2, sehr wenig in kaltem Wasser. — $NaC_{13}H_{15}O_3 + 3H_2O$. Blättchen. — $Cu(C_{13}H_{15}O_3)_2 + 5H_2O$. Leicht lösliche Nadeln. — $Ba(C_{13}H_{15}O_3)_2 + 5H_2O$. Warzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

$HO_2C\cdot CO$-$C_6(CH_3)_5$

7. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{18}O_3$.

1. ***η-Oxo-η-phenyl-heptan-α-carbonsäure, η-Oxo-η-phenyl-caprylsäure, ζ-Benzoyl-önanthsäure*** $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot [CH_2]_6\cdot CO_2H$. *B.* Neben α.ζ-Dibenzoylhexan durch Einw. von $AlCl_3$ auf Korksäuredichlorid und Benzol und Behandeln des Produktes mit Wasser (ÉTAIX, *A. ch* [7] **9**, 391). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 78°.

2. ***γ-Oxo-η-phenyl-heptan-α-carbonsäure, γ-Oxo-η-phenyl-caprylsäure*** $C_{14}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

ε-Brom-γ-oxo-η-phenyl-caprylsäure $C_{14}H_{17}O_3Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus cis- oder trans-γ-Oxo-η-phenyl-ε-heptylen-α-carbonsäure (S. 738) in Eisessig mit Bromwasserstoff (RUPE, SPEISER, *B.* **38**, 1122, 1124). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 79°. Sehr unbeständig. — Gibt mit Pottaschelösung bei 40—50° die cis-γ-Oxo-η-phenyl-ε-heptylen-α-carbonsäure neben einem Keton $C_{13}H_{16}O$, vermutlich ε-Oxo-α-phenyl-β-heptylen, s. Bd. VII, S. 377; bei einer über 50° liegenden Temperatur entsteht neben diesen Produkten noch die trans-γ-Oxo-η-phenyl-ε-heptylen-α-carbonsäure. Liefert mit Phenylhydrazin die 1-Phenyl-5-β-phenäthyl-pyrazolin-propionsäure-(3) (Syst. No. 3646).

δ.ε.ζ.η-Tetrabrom-γ-oxo-η-phenyl-caprylsäure, [δ-Cinnamal-lävulinsäure]-tetrabromid $C_{14}H_{14}O_3Br_4 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Cinnamal-lävulinsäure (S. 743) und Brom in Chloroform (R., SP., *B.* **38**, 1119). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Äthylester $C_{16}H_{18}O_3Br_4 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus δ-Cinnamal-lävulinsäure-äthylester und Brom (R., SP., *B.* **38**, 1120). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 152°. Schwer löslich in Alkohol.

3. ***δ-Oxo-ε-methyl-β-phenyl-hexan-α-carbonsäure, β-Phenyl-γ-isobutyryl-buttersäure*** $C_{14}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 1357) beim Kochen mit Eisessig + Salzsäure (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1273). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 106—107°.

Semicarbazon $C_{15}H_{21}O_3N_3 = (CH_3)_2CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der β-Phenyl-γ-isobutyryl-buttersäure in wäßr.-alkoh. Lösung mit salzsaurem Semicarbazid (D., K., *B.* **41**, 1274). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165°.

Amid $C_{14}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man kocht β-Phenyl-γ-isobutyryl-buttersäure mit Essigsäureanhydrid und schüttelt das entstandene ölige Anhydrid mit konz. wäßr. Ammoniak (D., K., *B.* **41**, 1274). Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6) (D., K., *B.* **41**, 1275). — Krystalle (aus Wasser oder stark verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther.

4. ***γ-Oxo-γ-[2 oder 5-methyl-5 oder 2-isopropyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, β-[2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-benzoyl]-propionsäure*** $C_{14}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus Cymol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). Das Chlorid entsteht aus Cymol und Succinylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* **20**, 1378) — Blättchen. F: 70° (M.). — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Cymol ab (M.). — $Pb(C_{14}H_{17}O_3)_2$ (C.).

[Formeln: $C_6H_3(CH_3)(CH(CH_3)_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_3(CH_3)(CH(CH_3)_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$]

5. ***α-Oxo-α-[2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenyl]-essigsäure, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzoyl-ameisensäure, 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{14}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 100 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser zur Suspension von 50 g 1.5-Dimethyl-3-tert.-butyl-2-acetyl-benzol (Bd. VII, S. 342) in 1 l Wasser von 60—65° bei Gegenwart von 10 g KOH (BAUR, *B.* **31**, 1346; Fabr. de Thann & Mulhouse, D. R. P. 94019; *Frdl.* **4**, 1300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (F. de Th. & M.), 90—110° (BAUR). — Verliert bei 160—280° CO_2 unter Bildung von 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 340) (F. de Th. & M., D. R. P. 94019; *Frdl.* **4**, 1301; BAUR, BISCHLER, *B.* **32**, 3647). Gibt durch Erhitzen mit p-Toluidin auf 160° bis 170° und Kochen des Reaktionsproduktes mit 50%iger Schwefelsäure 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzaldehyd neben einer V e r b i n d u n g $C_{26}H_{36}O$ (gelbliche Krystalle aus Alkohol) (BAUR, BISCHLER, *B.* **32**, 3647; F. de Th. & M., D. R. P. 94019; *Frdl.* **4**, 1301).

[Formel: $(CH_3)_2C_6H_2(C(CH_3)_3) \cdot CO \cdot CO_2H$]

3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure $C_{14}H_{16}O_7N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6(CH_3)_2(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-1.5-dimethyl-3-tert.-butyl-2-acetyl-benzol (Bd. VII, S. 343) mit alkal. Permanganatlösung (BAUR, *B.* **31**, 1348). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin, Benzol und Xylol.

Methylester $C_{15}H_{18}O_7N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6(CH_3)_2(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren des (öligen) 2.4-Dimethyl-6-tert.-butyl-phenylglyoxylsäure-methylesters (BAUR, *B.* **31**, 1346). — Gelbliche Nadeln. F: 127°.

6. ***γ-Oxo-γ-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.3.5.6-tetramethyl-phenyl]-buttersäure, β-[2.3.5.6-Tetramethyl-benzoyl]-propionsäure*** $C_{14}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.4.5-Tetramethyl-benzol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). — Blättchen. F: 117°. — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Durol ab.

[Formel: $(CH_3)_4C_6H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$]

8. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_3$.

1. ***α-Oxo-ζ-methyl-α-phenyl-heptan-γ-carbonsäure, α-Isoamyl-β-benzoyl-propionsäure, Isoamyl-phenacyl-essigsäure*** $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Isoamylphenacylmalonsäure (Syst. No. 1340) über ihren Schmelzpunkt (PAAL, HOFFMANN, *B.* **23**, 1504). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

Äthylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung der Säure (PAAL, HOFFMANN, *B.* **23**, 1505). — Öl. Kp: 260°.

2. ***δ-Oxo-γ-äthyl-ζ-phenyl-hexan-γ-carbonsäure, β-Oxo-α.α-diäthyl-δ-phenyl-n-valeriansäure, α.α-Diäthyl-γ-benzyl-acetessigsäure*** $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$.

γ.δ-Dibrom-β-oxo-α.α-diäthyl-δ-phenyl-valeriansäure-diäthylester, γ-Brom-α.α-diäthyl-γ-[α-brom-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{17}H_{22}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Diäthyl-γ-benzal-acetessigsäure-äthylester mit

Brom (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 184). — Prismen. F: 55°. Leicht löslich in Alkohol und Petroläther.

3. ***δ-Oxo-ε.ε-dimethyl-β-phenyl-hexan-α-carbonsäure, δ-Oxo-ε.ε-dimethyl-β-phenyl-önanthsäure, β-Phenyl-γ-trimethylacetyl-buttersäure*** $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Benzalpinakolin (Bd. VII, S. 378) 6 Stdn. mit Natriummalonester in Äther, verseift mit alkoh. Kalilauge und spaltet aus der zunächst erhaltenen öligen Säure durch Erhitzen auf 150—160° CO_2 ab (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2271). — Nadeln (aus Wasser). F: 124°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, weniger löslich in kaltem Wasser (V., K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,5 \times 10^{-5}$ (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 189).

Oxim, δ-Oximino-ε.ε-dimethyl-β-phenyl-önanthsäure $C_{15}H_{21}O_3N = (CH_3)_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure und Hydroxylamin in siedendem verd. Alkohol (V., K., *B.* **30**, 2271). — Prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 131°. Löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Benzol und verd. Salzsäure, schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_{15}H_{21}O_2N = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid und Schütteln des entstandenen Anhydrids der Säure mit wäßr. Ammoniak (V., K., *B.* **30**, 2271). — Nadeln (aus siedendem Wasser oder Benzol). F: 133°. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr wenig löslich in Äther.

4. ***γ-Oxo-γ-pentamethylphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[pentamethylphenyl]-buttersäure, β-Pentamethylbenzoyl-propionsäure*** $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_5C_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pentamethylbenzol, gelöst in CS_2, und Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (MUHR, *B.* **28**, 3217). — Blättchen. F: 104°. — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° Pentamethylbenzol ab.

5. ***Hyposantonsäure*** $C_{15}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man führt Santonsäureäthylester (S. 810) durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Calciumcarbonat in 90%igem Alkohol auf 75° in sein Oxim über, reduziert dieses in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam zur entsprechenden Aminoverbindung (Syst. No. 1916), versetzt die essigsaure Lösung derselben mit 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und verseift das nach 2 Tagen ausgeschiedene Öl durch alkoholische Barytlösung (FRANCESCONI, *G.* **22** I, 192). — Mikroskopische Nadeln (aus Äther). F: 135—136°.

[Formel: Ring HC=C(CH₃)–C(H)(–CH₂–CO–)… ; HC–C(CH₃)–C(H)–CH₂–CH–CH(CH₃)·CO₂H]

9. **ι-Oxo-ι-phenyl-nonan-α-carbonsäure, ι-Oxo-ι-phenyl-caprinsäure, ϑ-Benzoyl-pelargonsäure** $C_{16}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben α.δ-Dibenzoyl-octan (Bd. VII, S. 779) durch Einw. von $AlCl_3$ auf Sebacylchlorid und Benzol bei 80° und Behandlung des Produktes mit Wasser (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 364). — Silberglänzende Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 78—79°.

10. **Campherylidencampholsäure, Camphenon-camphensäure** $C_{20}H_{30}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ODDO, *G.* **35** I, 26. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten wenn man Campher (O., *G.* **27** I, 205) oder α-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) (O., *G.* **27** I, 157, 183) in Toluol mit Natrium erhitzt und das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt. Neben Isodicamphochinon (Syst. No. 2674) beim Schmelzen von Dicamphochinon (Bd. VII, S. 708) mit Kaliumhydroxyd (O., *G.* **35** I, 26). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin (LA VALLE, *G.* **27** I, 185). F: 228—230° (O., *G.* **35** I, 26). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (O., *G.* **27** I, 184), schwer löslich in Ligroin (O., *G.* **35** I, 26). $[\alpha]_D^{12,8}$: + 98,36° (4,75%ige Lösung in absol. Alkohol) (O., *G.* **27** I, 184). — Wird durch Brom in Eisessig nicht verändert (O., *G.* **27** I, 187). — **Natriumsalz.** Schwer löslich in Alkalien (O., *G.* **27** I, 186). — $AgC_{20}H_{29}O_3$. Sehr lichtempfindlich (O., *G.* **27** I, 186).

[Formel: H_2C—$C(CH_3)$—CO ; $C(CH_3)_2$; H_2C—CH——C=CH·HC—$C(CH_3)_2$; H_2C—$C(CH_3) \cdot CO_2H$; H_2C]

Methylester $C_{21}H_{32}O_3 = O:C_7H_5(CH_3)_3:CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen des Silbersalzes der Säure mit Methyljodid in absol. Äther (ODDO, *G.* **27** I, 186). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln.

Äthylester $C_{22}H_{34}O_3 = O:C_7H_5(CH_3)_3:CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Äthyljodid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (ODDO, *G.* **27** I, 187). — Nadeln (aus Ligroin). F: 79°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. β-Oxo-α-phenyl-acrylsäure, Phenyl-carbonyl-essigsäure, Phenylketencarbonsäure $C_9H_6O_3 = OC:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

β.β-Diäthoxy-α-[2.4.6-trinitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester, β.β-Diäthoxy-α-pikryl-acrylsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_{10}N_3 = (C_2H_5\cdot O)_2C:C[C_6H_2(NO_2)_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Eine Verbindung $C_{15}H_{17}O_{10}N_3$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. IX, S. 856.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_3$.

1. ***α-Oxo-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxo-γ-phenyl-vinylessigsäure, Cinnamoylameisensäure, Benzalbrenztraubensäure, Styrylglyoxylsäure*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

a) ***Feste Cinnamoylameisensäure*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *Darst.* Zu einer Mischung von 4,4 g Brenztraubensäure und 5,3 g Benzaldehyd gibt man unter Kühlen und Schütteln langsam eine Lösung von 3 g Ätznatron in 30 ccm Wasser, saugt das nach 5—10 Minuten erstarrte Reaktionsgemisch ab, löst in wenig Wasser und zerlegt mit verd. Salzsäure (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2528). — Gelbliche Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 53—54°, wasserfrei bei 57° (E., *B.* **36**, 2528). — Geht beim Stehen mit konz. Salzsäure in die ölige Cinnamoylameisensäure (s. u.) über (E., *B.* **38**, 3125). Wird beim Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung von Benzaldehyd zersetzt (E., *B.* **36**, 2527). Die Reduktion mit Natriumamalgam führt zu α-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure (S. 308), α-Oxy-γ-phenyl-buttersäure (S. 268) und anderen Säuren (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 177, 178, 179; vgl. E., *B.* **36**, 2529). Liefert mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 162° (Syst. No. 2048) (E., *B.* **36**, 2528; **38**, 3125).

b) ***Ölige Cinnamoylameisensäure*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$. (Vielleicht stereoisomer mit der festen Cinnamoylameisensäure; vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 3124). *B.* Durch Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Brenztraubensäure mit Chlorwasserstoff (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* **14**, 2472); neben der öligen Cinnamoylameisensäure erhält man mitunter die feste (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2527). Durch Erhitzen von Zimtsäurechlorid (Bd. IX, S. 587) mit Silbercyanid auf 100°, Überführung des entstandenen Cinnamoylameisensäurenitrils in Cinnamoylameisensäureamid durch Behandlung mit Salzsäure und Verseifung des Amids mit heißer verd. Kalilauge (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 2124). — *Darst.* Man läßt ein bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigtes Gemisch äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd und Brenztraubensäure einige Tage stehen, versetzt dann mit Eiswasser, sättigt hierauf vorsichtig mit Soda, läßt längere Zeit stehen, schüttelt die filtrierte Lösung mit Äther aus, versetzt sie dann mit Salzsäure und schüttelt wieder mit Äther; die äther. Lösung entwässert man durch $CaCl_2$ und verdunstet sie an der Luft (CLAI., CLAP.). — Sirup, der im Exsiccator zur hellgelblichen, gummiartigen, in Wasser wenig löslichen Masse eintrocknet (CLAI., CLAP.). Die Salze sind meist schwer löslich oder unlöslich (CLAI., CLAP.). — Gibt beim Stehen mit NaOH das Natriumsalz der festen Säure (E., *B.* **38**, 3125). Wird bei längerem Stehen mit Alkalien schon in der Kälte allmählich in Brenztraubensäure und Benzaldehyd zerlegt (CLAI., CLAP.). Gibt bei der Reduktion eine amorphe α-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure (E., *B.* **38**, 3125). Liefert mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 94° (Syst. No. 2048) (E., *B.* **38**, 3125). — $AgC_{10}H_7O_3$. In siedendem Wasser schwer löslicher Niederschlag (CLAI., A.; CLAI., CLAP.).

c) ***Derivate, von denen es ungewiß ist, ob sie zur festen oder öligen Cinnamoylameisensäure*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$ ***gehören.***

Cinnamoylameisensäure-amid $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen einer Lösung von Cinnamoylameisensäurenitril (s. u.) in Eisessig mit konz. Salzsäure (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 2125). — Flache Prismen oder Blättchen (aus Wasser). F: 129—130°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, löslich in Äther, $CHCl_3$ und CS_2. — Wird durch Erwärmen mit verd. Kalilauge in die ölige Cinnamoylameisensäure übergeführt; ein Teil wird weiter unter Aldehydbildung zersetzt.

Cinnamoylameisensäure-nitril, Cinnamoylcyanid $C_{10}H_7ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und AgCN bei 100° (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 2124). — Prismen (aus $CHCl_3$ oder Äther). F: 114—115° (C., A.). Ziemlich leicht löslich in warmem Äther, $CHCl_3$, Benzol, CS_2, wenig löslich in Petroläther (C., A.). — Wird von Wasser nur sehr langsam, von warmer Kalilauge rasch in HCN und Zimtsäure zerlegt (C., A.). Gibt mit

Diphenylketen (angewandt in Form der Verbindung mit Chinolin $2(C_6H_5)_2C:CO + C_9H_7N$) bei ca. 130° im Wasserstoffstrom das β.β-Diphenyl-α-styryl-acrylsäurenitril (Bd. IX, S. 720) (STAUDINGER, *B.* **42**, 4257).

Cinnamoylmethylnitrolsäure, α'-Nitro-α'-isonitroso-α-benzal-aceton $C_{10}H_8O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(NO_2):N \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Stickstoffperoxyd in die stark gekühlte ätherische Suspension von α-Isonitroso-α-benzal-aceton (Bd. VII, S. 699) (MILLS, *Chem. N.* **88**, 227; HARRIES, MILLS, *A.* **330**, 256). — Gelbe Platten (aus Benzol). F: 123—124°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, weniger in Benzol, Chloroform. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Sehr veränderlich; wird durch Natronlauge sofort zerstört.

2-Nitro-cinnamoylameisensäure $C_{10}H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2H$. *Darst.* Man löst o-Nitro-benzaldehyd in etwas mehr als der berechneten Menge Brenztraubensäure in der Wärme auf, kühlt dann auf 10° ab und sättigt mit Chlorwasserstoff; nach 2—3 Tagen saugt man die gebildeten Krystalle ab und krystallisiert sie aus Benzol um (BAEYER, DREWSEN, *B.* **15**, 2862; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 19768; *Frdl.* **1**, 140). — Krystalle. F: 135° bis 136°; leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in $CHCl_3$, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin (BAE., D.). — Liefert mit Alkalien schon in der Kälte Indigo neben Oxalsäure u. a. Produkten (BAE., D.; Bad. Anilin- u. Sodaf.).

2. ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-phenyl-crotonsäure, β-Benzoyl-acrylsäure*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von Benzol und Maleinsäureanhydrid (v. PECHMANN, *B.* **15**, 885). Bei allmählichem Zusatz von Jodjodkaliumlösung in geringem Überschuß zu einer Lösung von 3,5 g γ-Phenyl-vinylessigsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und 25 g Soda in 1500 g Wasser (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 140; *A. ch.* [8] **15**, 298). Bei 1-stdg. Erhitzen von 50 g β-Brom-β-benzoyl-propionsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, mit 50 g wasserfreiem Natriumacetat und 75 g Eisessig im Wasserbade (B., *A. ch.* [8] **15**, 498). Man läßt 0,5 g α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ mit 4 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. bei 0° stehen und gießt dann in Eiswasser (KOENIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 558). — *Darst.* Zu einer Lösung von 10 g Maleinsäureanhydrid in 100 ccm Benzol gibt man allmählich 15 g $AlCl_3$ und erwärmt 6 Stdn. auf 55—60°; das Produkt schüttelt man mit 40 ccm Wasser und einigen Kubikzentimetern Salzsäure, entzieht der Benzolschicht die Benzoylacrylsäure durch Schütteln mit verd. Natronlauge und fällt aus der Lösung die Säure mit Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 398; vgl. auch KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *C.* **1906** II, 1190). — Krystallisiert aus Wasser in atlasglänzenden Blättchen (v. PECHMANN, *B.* **15**, 885), die 1 Mol. H_2O enthalten (B., *C. r.* **146**, 141; *A. ch.* [8] **15**, 300) und bei 64° (v. P.), 65° (B.). schmelzen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 96—97° (v. P.), 95° (B.). Krystallisiert aus Toluol in langen Nadeln, die bei 99° schmelzen (v. P.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich (v. P.). Die 5%ige wäßr. Lösung des Kaliumsalzes wird durch $CaCl_2$, $CuSO_4$ und Mercuriacetat gefällt (B., *A. ch.* [8] **15**, 499). — β-Benzoyl-acrylsäure geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Einw. wasserentziehender Mittel wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, PCl_3, $POCl_3$ in die Verbindung $(C_{10}H_6O_2)_x$ (S. 727) über (v. P.). Wird durch alkal. $KMnO_4$-Lösung zu Benzoesäure und Oxalsäure oxydiert (B., *C. r.* **146**, 141; *A. ch.* [8] **15**, 300). Läßt sich zu β-Benzoyl-propionsäure (S. 696) (v. P.) und mit Natriumamalgam weiter zu γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure (S. 267) (B., *C. r.* **146**, 141; *A. ch.* [8] **15**, 300) reduzieren. Verbindet sich mit Brom in Chloroform zu α.β-Dibrom-β-benzoyl-propionsäure (v. P.). Geht bei anhaltendem Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure in α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure (Syst. No. 1404) über (B., *A. ch.* [8] **15**, 500). Bildet bei der Einw. von rauchender Salzsäure (D: 1,17) in der Kälte α-Chlor-β-benzoyl-propionsäure (B., *C. r.* **146**, 141; *A. ch.* [8] **15**, 499). Analog erhält man mit konz. Bromwasserstoffsäure α-Brom-β-benzoyl-propionsäure (B., *C. r.* **146**, 141; *A. ch.* [8] **15**, 500). Wird durch Auflösen in Ammoniak und Verdunstenlassen der Lösung in das Ammoniumsalz der α(?)-Amino-β-benzoyl-propionsäure (Syst. No. 1916) übergeführt (B., *A. ch.* [8] **15**, 508). Liefert unter dem Einfluß von kalter Natronlauge Glyoxylsäure und Diphenacylessigsäure, wobei letztere sich vermutlich durch Kondensation der Glyoxylsäure mit 2 Mol. des primär neben ihr entstehenden Acetophenons bildet (B., *C. r.* **147**, 477; **148**, 1271; *A. ch.* [8] **15**, 502). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Acetophenon und Glyoxylsäure resp. Glykolsäure und Oxalsäure (v. P., *B.* **15**, 886). Bildet beim Erwärmen mit Hydrazin in wäßr. Lösung β-Benzoyl-acrylsäure-hydrazon (S. 727) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 398; vgl. B. *A. ch.* [8] **15**, 511). — β-Benzoyl-acrylsäure addiert HCN unter Bildung von α-Cyan-β-benzoyl-propionsäure (B., *C. r.* **146**, 936; *A. ch.* [8] **15**, 504). Addiert Anilin in Gegenwart von Sodalösung unter Bildung von α(?)-Anilino-β-benzoyl-propionsäure (Syst. No. 1916) (B., *A. ch.* [8] **15**, 509). Beim Erhitzen mit Anilin. Nitrobenzol und Salzsäure entsteht 4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3265) (KOENIGS, JAEGLÉ, *B.* **28**, 1049).

Verbindung $(C_{10}H_6O_2)_x$ [1]. Beim Erwärmen von β-Benzoyl-acrylsäure über den Schmelzpunkt oder beim Behandeln derselben mit Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, $POCl_3$ oder PCl_3 (v. PECHMANN, *B.* **15**, 886). Beim Erhitzen von α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure mit Essigsäureanhydrid (KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *C.* **1906** II, 1190). — *Darst.* Man kocht 1 Tl. β-Benzoyl-acrylsäure mit 1—2 Tln. Essigsäureanhydrid am Kühler und wäscht die gebildeten Krystalle mit Eisessig, Alkohol und Äther (v. P.). — Glänzende, rubinrote Blättchen (aus Xylol) oder Nadeln. Beginnt bei 270° zu sublimieren (v. P.). Wenig löslich in Lösungsmitteln; löst sich in den meisten Lösungsmitteln mit roter Farbe; die Lösung in Benzol zeigt, besonders nach dem Zusatz von etwas Ligroin, eine goldgelbe Fluorescenz (v. P.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt; beim Erwärmen wird die blaue Lösung rot und nimmt auf Zusatz von Wasser eine rötliche Farbe und intensiv grüne Fluorescenz an (v. P.). Unlöslich in wäßr. Alkalien, leicht löslich in alkoh. Kali mit roter Farbe, die beim Erwärmen schmutzig braun wird (v. P.). — Gibt mit Chromsäure in Eisessig oder mit $KMnO_4$ in verd. Kalilauge Benzoesäure (K., M.). Liefert beim Destillieren mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff; beim Erhitzen mit sehr wenig Zinkstaub werden gelbe Nadeln erhalten, die unzersetzt destillieren (v. P.). Mit Anilin in Gegenwart von Essigsäure entsteht die Verbindung $(C_{16}H_{11}ON)_x$ (s. u.) (K., M.).

Verbindung $(C_{16}H_{11}ON)_x$. *B.* Aus der Verbindung $(C_{10}H_6O_2)_x$ (s. o.) und Anilin in Essigsäure (KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *C.* **1906** II, 1190). — Dunkelgrüne Nadeln. Sublimiert leicht beim Erwärmen. Löslich in Xylol in violetter Farbe, fast unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

γ-Oximino-γ-phenyl-crotonsäure, β-Benzoyl-acrylsäure-oxim $C_{10}H_9O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Benzoyl-acrylsäure in Sodalösung und salzsaurem Hydroxylamin (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 511). — F: 168° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, löslich in kalter verd. Salzsäure.

β-Benzoyl-acrylsäure-hydrazon $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ oder **5-Phenyl-pyrazoldihydrid-carbonsäure-(3)** $C_{10}H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ \quad\ \ \| \qquad\qquad\ \ | \\ \quad\ N\text{——}NH \end{array}$ (vgl. BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 511). *B.* Durch Erwärmen von β-Benzoyl-acrylsäure mit Hydrazin in wäßr. Lösung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 398). — Feine, zu Flocken vereinigte Kryställchen (aus Alkohol). F: 185—186° (Aufschäumen); die erstarrte Schmelze schmilzt bei 250° noch nicht wieder (G., C.). — Läßt sich nicht durch Abspaltung von Wasser in das entsprechende Phenylpyridazon überführen (G., C.). Bei der Einw. von Brom auf die heiße Eisessig-Lösung entsteht unter HBr-Entwicklung die Verbindung $C_{10}H_9O_2N_2Br$ (s. u.) (B., *A. ch.* [8] **15**, 510).

Verbindung $C_{10}H_9O_2N_2Br$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die heiße Eisessiglösung des β-Benzoyl-acrylsäure-hydrazons (s. o.) (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 511). — Krystalle. F: 251°. Beständig gegen siedende alkoh. Kalilauge. Wird aus seiner alkal. Lösung durch Essigsäure nicht, sondern erst durch Salzsäure gefällt.

β-Benzoyl-acrylsäure-semicarbazon $C_{11}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. F: 190° (B., *A. ch.* [8] **15**, 512). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Unlöslich in verd. kalter Salzsäure, löslich in verd. heißer Salzsäure und konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von CO_2 und NH_3.

β-Benzoyl-acrylsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Benzoyl-acrylsäure und Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff unter Kühlung (KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *C.* **1906** II, 1190). — Blaßgelbe Nädelchen. F: 30—32°. Kp_{16}: 185°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzoesäure-[β-benzoyl-acrylsäure]-anhydrid $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bildet sich, wenn man β-Benzoyl-acrylsäure aus γ-Phenyl-vinylessigsäure durch Einw. von Jod und überschüssigem wäßr. Na_2CO_3 in Gegenwart von Benzoesäure entstehen läßt (BOUGAULT, *C. r.* **147**, 250; *A. ch.* [8] **15**, 304). — Farblose Nadeln. F: 158°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in heißem Alkohol, Äther und Benzol, am leichtesten in Chloroform. Beständig gegen kalte Sodalösung. — Wird durch Sodalösung bei Wasserbadtemperatur langsam, rasch durch siedende Natronlauge unter Bildung von Acetophenon zersetzt. Die alkoh. Lösung entwickelt in der Siedehitze

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen zwei Abhandlungen von BOGERT, RITTER (*Proceedings of the National Academy of Sciences, Washington* **10**, 363; *C.* **1924** II, 2332 und *Am. Soc.* **46** [1924], 2871), nach welchen diese Verbindung die Strukturformel: $\begin{array}{l} \qquad\quad O\text{——}CO\ \ OC\text{——}O \\ \qquad\quad |\qquad\quad |\qquad\qquad | \\ C_6H_5\cdot C:CH\cdot C = C\cdot CH:C\cdot C_6H_5 \end{array}$ besitzt. Vgl. hierzu Syst. No. 2771.

auf Zusatz von etwas Sodalösung sofort den Geruch nach Benzoesäureäthylester. Siedende verd. Essigsäure spaltet das Anhydrid nach einigen Minuten in seine Komponenten, bei Gegenwart von Zink in Benzoesäure und β-Benzoyl-propionsäure.

Phenylessigsäure-[β-benzoyl-acrylsäure]-anhydrid $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der des Benzoesäure-[β-benzoyl-acrylsäure]-anhydrids (S. 727) (B., *C. r.* **147**, 250; *A. ch.* [8] **15**, 307). — Nadeln. F: 118°.

Zimtsäure-[β-benzoyl-acrylsäure]-anhydrid $C_{19}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der des Benzoesäure-[β-benzoyl-acrylsäure]-anhydrids (S. 727) (B., *C. r.* **147**, 250; *A. ch.* [8] **15**, 306). — Nadeln. F: 154°.

[β-Benzoyl-propionsäure]-[β-benzoyl-acrylsäure]-anhydrid $C_{20}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der des Benzoesäure-β-[benzoyl-acrylsäure]-anhydrids (S. 727) (B., *C. r.* **147**, 250; *A. ch.* [8] **15**, 307). — Nadeln. F: 156°.

3. ***2¹-Oxo-2-allyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Acryloyl-benzoesäure, Vinyl-phenylketon-o-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_3 = CH_2:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-Trichloracryloyl-benzoesäure $C_{10}H_5O_3Cl_3 = CCl_2:CCl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.2.3.3-Tetrachlor-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) und alkoh. Kali (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 372). Aus 2.2.3.3.4.4-Hexachlor-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid (Bd. VII, S. 370) und alkoh. Kali (Z., KEGEL, *B.* **21**, 1047; Z., C., *A.* **255**, 391). — Nadeln oder kurze Prismen (aus heißem Eisessig). F: 126—127° (Z., C.). Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Äther (Z., C.). Die Salze sind sehr unbeständig (Z., C.). — Wasser erzeugt bei 140—150° eine Verbindung $(C_9H_5O_2)_x$ (s. u.) (Z., C.). Alkalien bewirken Spaltung in Phthalsäure und Trichloräthylen (Z., C.). Beim Erhitzen mit Braunstein und konz. Salzsäure im Druckrohr auf 140—150° entstehen 2-Pentachlorpropionyl-benzoesäure und Hexachloräthan (Z., C.). Schwefelsäure erzeugt als Hauptprodukt die Säure $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C{=}CCl \cdot CO_2H\end{matrix}>O$ (F: 234°) (Syst. No. 2619); neben dieser Säure entstehen in geringer Menge eine isomere Säure vom Schmelzpunkt 215—216° (Syst. No. 2619), ω-Chlor-acetophenon-carbonsäure-(2) (S. 692) und eine Verbindung $C_{10}H_9O_3Cl$ (s. u.) (Z., C.). Mit Anilin in Eisessig wird Phthalanil gebildet (Z., C.).

Verbindung $(C_9H_5O_2)_x$. *B.* Aus 2-Trichloracryloyl-benzoesäure und Wasser im Druckrohr bei 140—150° (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 374). — Braunrote Nadeln (aus heißem Eisessig oder heißem Toluol). Schmilzt noch nicht bei 270°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Soda, löslich in Natronlauge.

Verbindung $C_{10}H_9O_3Cl$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen beim Behandeln von 2-Trichloracryloyl-benzoesäure mit Schwefelsäure; man extrahiert das Rohprodukt mit Benzin (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 389 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°.

2-Trichloracryloyl-benzoesäure-methylester $C_{11}H_7O_3Cl_3 = CCl_2:CCl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 2-Trichloracryloyl-benzoesäure (ZINCKE, COOKSEY, *A.* **255**, 373). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 47—48°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

4. ***β-[4-Formyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Formyl-zimtsäure*** $C_{10}H_8O_3 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 2 Tln. Terephthalaldehyd mit 2 Tln. wasserfreiem Natriumacetat und 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf 150—160°; man zieht das Produkt mit warmer Sodalösung aus, fällt mit H_2SO_4 und krystallisiert die gefällte Säure aus $CHCl_3$ um (LÖW, *A.* **231**, 375). — Flache Prismen oder Nadeln. F: 247°. Sublimiert in Blättern. Schwer löslich in Äther, $CHCl_3$ und in heißem Wasser, leicht in heißem Eisessig. — Reduziert sehr schwer ammoniakalische Silberlösung. Reagiert nicht mit Natriumacetat und Eisessig. Der Äthylester liefert beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid [β.β'-p-Phenylen-diacrylsäure]-monoäthylester (Bd. IX, S. 914). Nimmt leicht 2 Atome Brom auf unter Bildung von α.β-Dibrom-4-formyl-hydrozimtsäure.

Methylester $C_{11}H_{10}O_3 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 4-Formyl-zimtsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (EPHRAIM, *B.* **34**, 2784). — Viereckige Krystalle (aus Äther). F: 82—83°.

Äthylester $C_{12}H_{12}O_3 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Formyl-zimtsäure mit Äthylalkohol im Chlorwasserstoffstrom (LÖW, *A.* **231**, 375). — Krystallinisch. — Reduziert leicht ammoniakalische Silberlösung.

2-Nitro-4-formyl-zimtsäure $C_{10}H_7O_5N = OHC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 4-Formyl-zimtsäure in kalter rauchender Salpetersäure (LÖW, *A.* **231**, 376).

— Prismen. F: 194°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig und Aceton, sehr wenig in $CHCl_3$ und Äther. — Gibt mit Aceton und Natronlauge keine Indigoreaktion. — $AgC_{10}H_6O_5N + H_2O$.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_5N = OHC\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Prismen. F: 80° (Löw, *A.* **231**, 377).

5. ***a-Oxo-2-vinyl-phenylessigsäure, 2-Vinyl-benzoylameisensäure, 2-Vinyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{10}H_8O_3 = CH_2:CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$.

2-[β-Chlor-vinyl]-benzoylameisensäure, 2-[β-Chlor-vinyl]-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_7O_3Cl = CHCl:CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von mit Wasser verriebenem β-Naphthochinon-dichlorid (Bd. VII, S. 700) in mit Eisstücken versetzte $10^0/_0$ige Natronlauge (Zincke, Schmidt, *B.* **27**, 2760). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 102—103°. Schwer löslich in Benzin, leicht in Alkohol usw. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht 2-[β-Chlor-vinyl]-benzoesäure (Bd. IX, S. 611).

2-[α.β- oder β.β-Dichlor-vinyl]-benzoylameisensäure, 2-[α.β- oder β.β-Dichlor-vinyl]-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_6O_3Cl_2 = C_2HCl_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 1.1.3.3.4-Pentachlor-2-oxo-naphthalintetrahydrid (Bd. VII, S. 371) in überschüssiger $25^0/_0$iger Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol (Zincke, Kegel, *B.* **21**, 3557). — Nadeln (aus Äther). F: 106—107°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Wird von Oxydationsmitteln in 2-[α.β- oder β.β-Dichlor-vinyl]-benzoesäure (Bd. IX, S. 611) umgewandelt.

2-Trichlorvinyl-benzoylameisensäure, 2-Trichlorvinyl-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_5O_3Cl_3 = CCl_2:CCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Natronlauge auf 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 700) (Zincke, *B.* **21**, 499). Aus 2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 313) mit Natronlauge und etwas Alkohol (Zincke, Arnst, *A.* **267**, 336). — Öl. — Wird durch CrO_3 in Essigsäure zu 2-Trichlorvinyl-benzoesäure oxydiert (Z.; Z., A.). — $Ba(C_{10}H_4O_3Cl_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (Z., A.).

6. ***2-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(1), Hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***2-Oxy-inden-carbonsäure-(1)***[1] $C_{10}H_8O_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH(CO_2H)\end{matrix}>CO$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\C(CO_2H)\end{matrix}>C\cdot OH$.

2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1) bezw. 2-Amino-inden-carbonsäure-(1) $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH(CO_2H)\end{matrix}>C:NH$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\C(CO_2H)\end{matrix}>C\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben ihrem Amid (s. u.), wenn man 20 g 2-Imino-1-cyan-hydrinden (S. 730) in 200 ccm konz. Schwefelsäure löst und die Lösung nach 1-stdg. Stehen auf Eis gießt (Moore, Thorpe, *Soc.* **93**, 183). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (Zers.). Löslich in heißem Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Oxydationsmitteln Blaufärbung. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam unter CO_2-Entwicklung. Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure β-Hydrindon (Bd. VII, S. 363). — $C_{10}H_9O_2N + HCl$. Farblose Nadeln (aus konz. Salzsäure). Wird durch Wasser sofort zersetzt.

2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester bezw. 2-Amino-inden-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = HN:C_9H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $H_2N\cdot C_9H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1), Alkohol und konz. Schwefelsäure (Moore, Thorpe, *Soc.* **93**, 185). Beim Erhitzen einer Lösung von 2-Imino-1-cyan-hydrinden in konz. Schwefelsäure mit Äthylalkohol im Wasserbade (M., Th.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. — $C_{12}H_{13}O_2N + HCl$. Farblose Nadeln (aus konz. Salzsäure). Wird durch Wasser sofort zersetzt.

2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1)-amid bezw. 2-Amino-inden-carbonsäure-(1)-amid $C_{10}H_{10}ON_2 = HN:C_9H_7\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $H_2N\cdot C_9H_6\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. o. im Artikel 2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 202° (Zers.) (Moore, Thorpe, *Soc.* **93**, 184). — $C_{10}H_{10}ON_2 + HCl$. Farblose Tafeln (aus konz. Salzsäure).

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

2-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(1)-nitril, 1-Cyan-hydrindon-(2) bezw. 2-Oxy-inden-carbonsäure-(1)-nitril[1], 2-Oxy-1-cyan-inden[1]) $C_{10}H_7ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CH(CN)}>CO$ bezw. $C_6H_4<\substack{CH_2\\C(CN)}>C\cdot OH$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 1 Brom-hydrindon-(2) mit einer konz. wäßr. Lösung von KCN bei Luftabschluß (CREETH, THORPE, *Soc.* **93**, 1509). Aus 2-Imino-1-cyan-hydrinden (s. u.) beim Kochen mit verd. Salzsäure (MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 178). — Farblose Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 172° (Zers.) (M., TH.). Löslich in Eisessig; leicht löslich in Alkalicarbonaten (M., TH.). Gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung (M., TH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln mit blauer Farbe (M., TH.). — Bildet beim Kochen mit wäßr. Kalilauge o-Phenylendiessigsäure (M., TH.). Gibt mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge oder mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure 2-Methoxy-1-cyan-inden (S. 324), mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge 1-Methyl-1-cyan-hydrindon-(2) (M., TH.). Mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure sowie mit C_2H_5I und methylalkoholischer Kalilauge erhält man 2-Äthoxy-1-cyan-inden (S. 324) (M., TH.). — $KC_{10}H_6ON$. Farblose Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (M., TH.). — $AgC_{10}H_6ON$. Weißes Pulver (M., TH.).

2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Imino-1-cyan-hydrinden bezw. 2-Amino-inden-carbonsäure-(1)-nitril[1]), 2-Amino-1-cyan-inden[1]) $C_{10}H_8N_2 = HN:C_9H_7\cdot CN$ bezw. $H_2N\cdot C_9H_6\cdot CN$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von o-Phenylendiessigsäuredinitril (Bd. IX, S. 874) mit Natriumäthylat (MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 176). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 193°. Sublimiert. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Oxydationsmitteln, z. B. Selensäure, mit blauer Farbe. — Löst man 20 g 2-Imino-1-cyan-hydrinden in 200 ccm konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung nach 1-stdg. Stehen auf Eis, so werden 2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1) und ihr Amid abgeschieden. Wird in alkoh. Kalilauge durch Luftsauerstoff zu Bis-[2-oxo-3-cyan-hydrindyliden-(1)] (Syst. No. 1363) oxydiert. Gibt mit Alkohol und konz. Schwefelsäure 2-Äthoxy-1-cyan-inden (S. 324).

7. ***3-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(1), Hydrindon-(1)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_4<\substack{CO\\CH(CO_2H)}>CH_2$.

2-Chlor-1.2-dibrom-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1), 2-Chlor-2.3-dibrom-hydrindon-(1)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_5O_3ClBr_2 = C_6H_4<\substack{CO\\CBr(CO_2H)}>CClBr$. *B.* Bei längerem Stehen von 2-Chlor-3-oxo-inden-carbonsäure-(1) (S. 741) mit Brom (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* **283**, 356). — Nadeln (aus Benzol). F: 171°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin. — Kalte Natronlauge erzeugt β-Chlor-β-brom-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure (Bd. IX, S. 899).

8. ***3-Oxo-hydrinden-carbonsäure-(5), Hydrindon-(1)-carbonsäure-(6)*** $C_{10}H_8O_3 = HO_2C\cdot C_6H_3<\substack{CO\\CH_2}>CH_2$.

1.2.2-Trichlor-7-brom-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(5), 2.2.3-Trichlor-4-brom-hydrindon-(1)-carbonsäure-(6) $C_{10}H_4O_3Cl_3Br = HO_2C\cdot C_6H_2Br<\substack{CO\\CHCl}>CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in 2-Chlor-7-brom-3-oxo-inden-carbonsäure-(5) (S. 741), welche in Eisessig suspendiert ist; man läßt längere Zeit verschlossen stehen (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 165). — Blättchen [aus Salpetersäure (D: 1,4)]. F: 230° (Gelbfärbung).

1.2-Dichlor-2.7-dibrom-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(5), 2.3-Dichlor-2.4-dibrom-hydrindon-(1)-carbonsäure-(6) $C_{10}H_4O_3Cl_2Br_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Br<\substack{CO\\CHCl}>CClBr$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-2.4-dibrom-1-oxy-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6) (S. 524), gelöst in heißem Eisessig, und CrO_3 (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 161). — Nädelchen [aus Salpetersäure (D: 1,4)]. F: 205—206° (Gelbfärbung). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Benzin. — Mit Sodalösung entsteht 1.2-Dichlor-7-brom-3-oxo-inden-carbonsäure-(5) (S. 741).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_3$.

1. ***α-Oxo-δ-phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, Styrylbrenztraubensäure, Cinnamylglyoxylsäure*** bezw. ***α-Oxy-δ-phenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-benzal-crotonsäure, α-Oxy-β-styryl-acrylsäure, Cinnamalglykolsäure*** $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$.

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

α-Benzimino-β-styryl-propionsäure bezw. **α-Benzamino-β-styryl-acrylsäure, Cinnamalhippursäure** $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Phenyl-4-cinnamal-oxazolon-(5) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C - N = C \cdot C_6H_5 \\ CO \text{———} O \end{matrix}$ (Syst. No. 4285) mit Natronlauge (ERLENMEYER jun., KUNLIN, *B.* **35**, 384; ERL. jun., MATTER, *A.* **337**, 274). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 238° (Zers.) (ERL. jun., M.). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und Wasser in alkal. Lösung α-Benzamino-δ-phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure oder α-Benzamino-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure (Syst. No. 1906) (ERL. jun., KREUTZ, *B.* **38**, 3503). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° entstehen CO_2, Benzoesäure, Naphthalin und α-Naphthoesäure (ERL. jun., KUN.; ERL. jun., M.). Beim Kochen mit Natronlauge tritt der Geruch nach Phenylacetaldehyd auf (ERL. jun., KUN.; ERL. jun., M.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid wird 2-Phenyl-4-cinnamal-oxazolon-(5) zurückgebildet (ERL. jun., M.).

Äthylester $C_{20}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Lösen von 2-Phenyl-4-cinnamal-oxazolon-(5) (Syst. No. 4285) in kalter alkoh. Natronlauge (ERL. jun., M., *A.* **337**, 277). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°.

[Styryl-thioacetyl]-ameisensäure bezw. **α-Sulfhydryl-β-styryl-acrylsäure, α-Mercapto-β-styryl-acrylsäure** $C_{11}H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(SH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cinnamalrhodaninsäure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C\langle\begin{matrix} S - CS \\ CO \cdot NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4298), Cinnamalpseudothiohydantoin $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C\langle\begin{matrix} S - C:NH \\ CO - NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) oder „Cinnamalsenfölessigsäure" $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C\langle\begin{matrix} S - CO \\ CO - NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) durch Spaltung mit Barytwasser (ZIPSER, *M.* **23**, 968, 972). — Lichtgelbe Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 149°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol in der Kälte. Liefert mit $FeCl_3$ in ammoniakalischer Lösung eine schmutzig smaragdgrüne, nach einiger Zeit verschwindende Färbung. — Reagiert mit Benzylchlorid in 10%iger Natronlauge unter Bildung von α-Benzylmercapto-β-styryl-acrylsäure (S. 325).

2. ***γ-Oxo-α-phenyl-α-butylen-β-carbonsäure, β-Oxo-α-benzal-buttersäure, β-Phenyl-α-acetyl-acrylsäure, α-Benzal-acetessigsäure, α-Acetyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Oximino-α-benzal-buttersäure, α-Benzal-acetessigsäure-oxim $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 10 g salzsaurem 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO \\ CH_3 \cdot C:N \end{matrix}\rangle O$ (Syst. No. 4280) mit 40 ccm 10%iger Natronlauge (KNOEVENAGEL, RENNER, *B.* **28**, 2997). — Krystalle (aus Eisessig). F: 186°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin, löslich in Äther, Alkohol und Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure und Alkalien. — Wird beim Stehen mit alkoh. Salzsäure, sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) zurückverwandelt. — $NH_4C_{11}H_{10}O_3N$. Krystalle. F: 194—196°.

α-Benzal-acetessigsäure-äthylester, Benzalacetessigester $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man sättigt ein auf 0° abgekühltes Gemisch äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Acetessigester mit Chlorwasserstoff, entfernt nach 4—5-tägigem Stehen den gelösten Chlorwasserstoff durch Erwärmen im Vakuum und Durchleiten von CO_2 und destilliert schließlich unter vermindertem Druck (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 177; KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 63; vgl. RABE, *A.* **313**, 161, 164). Aus äquimolekularen Mengen β-Amino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 654) und Benzaldehyd bei —15° bis —5° (KNOE., *B.* **31**, 745). Bei 4-tägigem Stehen eines Gemisches von äquimolekularen Mengen Acetessigester und Benzaldipiperidin $C_6H_5 \cdot CH(NC_5H_{10})_2$ (Syst. No. 3038) bei —15° bis höchstens 0° oder bei 4-tägigem Stehen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, $^1/_{10}$ Mol.-Gew. β-Piperidino-crotonsäure-äthylester (Syst. No. 3038) und $^9/_{10}$ Mol.-Gew. Acetessigester bei —15° bis —5° (KNOE., *B.* **31**, 747, 748). — *Darst.* Durch allmähliches Eintragen von 1 g Piperidin, verdünnt mit 2 g Alkohol, in das Gemisch aus 100 g Acetessigester und 82 g Benzaldehyd; man läßt 12—24 Stdn. unterhalb —5° stehen (KNOE., *B.* **29**, 172; *B.* **31**, 730, Anm. 4; vgl. RABE, *A.* **313**, 161, 164).

Tafeln (aus Alkohol oder Äther). Rhombisch bipyramidal (BODEWIG, *A.* **218**, 178; BECKENKAMP, *Z. Kr.* **40**, 599; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 643). F: 58—59° (RA., *A.* **313**, 164), 59—60° (CLAI., MA., *A.* **218**, 177), 60—61° (KNOE., *B.* **29**, 172). Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 295—297°, unter 17 mm Druck dagegen unzersetzt bei 180—182° (CLAI., MA., *A.* **218**, 178). Leicht löslich in Chloroform, schwieriger in kaltem Alkohol, Äther, CS_2 und Eisessig; löslich in Petroläther nur bei Siedehitze (CLAI., MA., *A.* **218**, 178). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 35.

Addiert in Chloroformlösung 2 Atome Brom unter Bildung von $\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-α-acetyl-propionsäure-äthylester (S. 711) (CLAI., MA., *A.* **218**, 179). Konz. Schwefelsäure löst mit hellgelblicher Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelrot übergeht; gießt man die rote Lösung in Wasser, so fällt ein gelblichweißer, flockiger Niederschlag aus, der sich in Natronlauge mit violetter Farbe löst (charakteristisch) (CLAI., MA., *A.* **218**, 179). Beim Kochen mit wäßr. Alkalien tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf (CLAI., MA., *A.* **218**, 178). Bei der Einw. eines Überschusses von alkoh. Ammoniak entsteht eine bei 125° schmelzende Verbindung $(C_{10}H_{11}ON)_x$[1]) (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 378; vgl. RU., WATSON, *Soc.* **85**, 459). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in absol. Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wird 3-Methyl-4-benzal-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4280) gebildet; in der Kälte entsteht das Hydrochlorid dieser Verbindung (KNOE., RENNER, *B.* **28**, 2996). Erwärmt man mit absol. Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin, das durch Sodalösung neutralisiert wird, so erhält man eine bei 104—106° schmelzende Verbindung (KNOE., RENN., *B.* **28**, 2999). Benzalacetessigester gibt unter der Einw. von Natriumphenolat in absol. Äther 2.6-Diphenyl-1-äthylon-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1361) (RU., *Soc.* **95**, 112). Verbindet sich mit Thiophenol in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung zu α-[α-Phenylmercapto-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1405) (RU., *Soc.* **87**, 20). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton auf 1 Mol.-Gew. Benzalacetessigester in Gegenwart von einigen Tropfen Diäthylamin bei Zimmertemperatur erhält man β-Phenyl-$\alpha.\gamma.\gamma$-triacetyl-buttersäure-äthylester vom Schmelzpunkt 123° (?) (S. 875) (KNOE., *B.* **36**, 2152). Bei ca. 1-stdg. Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzalacetessigester auf 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin in absol. Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat erhält man die Natriumverbindung des $\beta.\gamma$-Diphenyl-α-acetyl-γ-benzoyl-buttersäure-äthylesters (S. 842) (RA., EHRENSTEIN, *A.* **360**, 272); läßt man aber das Reaktionsgemisch längere Zeit stehen, so bildet sich 2.3.4-Triphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1422) (RA., EHR., *A.* **360**, 272 Anm.; vgl. KNOE., VIETH, *A.* **281**, 65). Bei ca. 20 Minuten langem Kochen von 1 Mol.-Gew. Benzalacetessigester und 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin mit etwas weniger als 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge erhält man 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 540); wendet man etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Kalilauge an und kocht ca. $^1/_2$ Stde., so entsteht 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(x)-on-(5) (Bd. VII, S. 540) (KNOE., VIETH, *A.* **281**, 69, 70; KNOE., D. R. P. 73793; *Frdl.* **3**, 893). Bei 24-stdg. Stehen von 1 Tl. Benzalacetessigester und 1 Tl. Desoxybenzoin, gelöst in wenig Alkohol, mit alkoh. Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_{37}H_{37}O_2N$ (?) (F: 170°; unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform, CS_2, Benzol und Eisessig) (KNOE., VIETH, *A.* **281**, 74). Benzalacetessigester reagiert mit KCN unter Bildung von α-[α-Cyan-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (S. 869) (RU., *Soc.* **85**, 1456). Beim Versetzen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Benzalacetessigester und 1 Mol.-Gew. Malonsäureester in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Kaliumalkoholat entsteht 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1357) (VIETH, Dissertation [Heidelberg 1893], S. 34; KNOE., *B.* **27**, 2337). Bei der Einw. von Benzalacetessigester auf Isobutyrylmalonester und Benzoylmalonester in Gegenwart von Kaliumalkoholat entstehen die gleichen Produkte wie bei Anwendung von Malonester selbst (KNOE., FABER, *B.* **31**, 2769). Läßt man aber Benzalacetessigester auf Malonester in Gegenwart von wenig Diäthylamin einwirken, so bildet sich δ-Oxo-β-phenyl-pentan-$\alpha.\alpha.\gamma$-tricarbonsäure-triäthylester (Syst. No. 1370); analog verläuft die Reaktion mit Äthylmalonester (KNOE., *B.* **27**, 2339, 2342). Bei der Einw. von Urethannatrium (Bd. III, S. 22) auf Benzalacetessigester in absol. Äther entsteht 2.6-Diphenyl-1-äthylon-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1361) (RU., PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 452). Benzalacetessigester reagiert mit der äquimolekularen Menge Acetessigester in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Diäthylamin (KNOE., VIETH, *A.* **281**, 76, 77), Piperidin (RA., *A.* **313**, 170) oder Natriumäthylat (RA., *A.* **313**, 166, Anm. 102, 170) unter Bildung von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (früher als „Benzalbisacetessigester" aufgefaßt) (Syst. No. 1456) (RA., *A.* **313**, 167; vgl. dazu RA., ELZE, *A.* **323**, 103). Dieselbe Verbindung

---

[1]) Diese Verbindung besitzt gemäß einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von ASAHINA, KURODA (*B.* **47**, 1815) die Formel $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ und ist identisch mit der aus Benzaldehyd, Acetessigester und konz. Ammoniak entstehenden Verbindung $C_{20}H_{22}O_2N_2$ (vgl. Bd. VII, S. 218).

entsteht auch, wenn man auf Benzalacetessigsäureäthylester allein Piperidin (Ru., Watson, *Soc.* **85**, 1178) oder Diäthylamin in geringen Mengen, letzteres in alkoh. Lösung, einwirken läßt (Knoe., Fa., *B.* **31**, 2773). Ferner erhält man 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester bei schwachem Erwärmen von äquimolekularen Mengen β-[Methylamino]-crotonsäure-äthylester (Bd. IV, S. 80) und Benzalacetessigester (Knoe., *B.* **36**, 2183, 2186) oder bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. β-Piperidino-crotonsäure-äthylester (Syst. No. 3038) auf 1 Mol.-Gew. Benzalacetessigester in wenig Äther bei Zimmertemperatur (Knoe., *B.* **31**, 748). Leitet man trocknes Ammoniak in ein Gemenge äquimolekularer Mengen von Benzalacetessigester und Acetessigester in wenig Alkohol ein, so erhält man 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dihydrid-(1.4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3293) (Knoe., *B.* **31**, 743). Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzalacetessigester auf 1 Mol.-Gew. β-Amino-crotonsäure-äthylester bei Zimmertemperatur oder auf dem Wasserbade (Knoe., *B.* **31**, 743). Benzalacetessigester liefert beim Erwärmen mit 2-Methylamino-penten-(2)-on-(4) (Bd. IV, S. 57) auf dem Wasserbade den Ester $CH_3\cdot C(NH\cdot CH_3):C(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 875) (Knoe., *B.* **36**, 2182, 2186). Benzalacetessigester vereinigt sich mit Anilin zu α-[α-Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1916); analog verläuft die Reaktion mit o-Toluidin (Ru., Wat., *Soc.* **85**, 1177). Beim Erwärmen von äquimolekularen Mengen β-Anilino-crotonsäure-äthylester (Syst. No. 1652) und Benzalacetessigsäure-äthylester auf dem Wasserbade bildet sich β-Phenyl-α-[α-anilino-äthyliden]-α'-acetyl-glutarsäure-diäthylester (Syst. No. 1655) (Knoe., *B.* **36**, 2183, 2187). Benzalacetessigester liefert mit Phenylhydrazin unter Kühlung 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester $\begin{matrix} N{=}C(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot N{-}C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3647) (Knorr, Blank, *B.* **18**, 932; vgl. Knorr, Duden, *B.* **26**, 113, Anm. 1). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzalacetessigester und Diazoessigsäureäthylester (Syst. No. 3642) auf 50—75° am Rückflußkühler entsteht 4-Phenyl-5-acetyl-pyrazoldihydrid-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3698) (Buchner, Papendieck, *B.* **28**, 221; vgl. Knorr, *B.* **28**, 689; *J. pr.* [2] **53**, 127; Bu., Schröder, *B.* **35**, 782).

Benzalacetessigester wird von Claessen (D. R. P. 172966; *C.* **1906** II, 736) als Campherersatzmittel bei der Darstellung von Celluloid vorgeschlagen.

α-Benzal-acetessigsäure-l-menthylester $C_{21}H_{28}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Stehenlassen von äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Acetessigsäure-l-menthylester bei Gegenwart von etwas Piperidin während 24 Stdn. bei Zimmertemperatur (Hann, Lapworth, *Soc.* **85**, 54). — Sechsseitige Platten oder flache Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. $[\alpha]_D$: —10,0° (in Benzol; 0,3995 g in 25 ccm des Lösungsmittels).

α-[3-Nitro-benzal]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Acetessigester in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Biginelli, *G.* **23** I, 371) in Benzol bei 0° (Ruhemann, *Soc.* **83**, 719) oder in Gegenwart von Piperidin bei starker Kühlung (Knoevenagel, *B.* **31**, 731). — Platten oder Tafeln (aus Alkohol). F: 110° (Kn., Ru.), 112° (Bi.). — Reagiert mit o-Toluidin unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes, das leicht Acetessigester abspaltet und in [3-Nitro-benzal]-o-toluidin übergeht (Ru., Watson, *Soc.* **85**, 1179).

3. ***γ-Oxo-β-methyl-γ-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β-Benzoyl-crotonsäure*** $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Citraconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit Aluminiumchlorid (v. Pechmann, *B.* **15**, 891). — Spieße (aus Wasser). F: 113°. — Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in Propiophenon und Oxalsäure.

4. ***2³-Oxo-2-butenyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-[γ-Oxo-butenyl]-benzoesäure, Methylstyrylketon-o-carbonsäure, Benzalaceton-o-carbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-[γ-Oximino-butenyl]-benzoesäure, Benzalacetoxim-o-carbonsäure $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Fulda, *M.* **20**, 713. — *B.* Beim Stehenlassen von 3-Acetonyl-phthalid (Syst. No. 2479), salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge in alkoh. Lösung (Hamburger, *M.* **19**, 433). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 127—128°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger leicht in Wasser, sehr wenig in Benzol und Chloroform; leichter löslich in kalter Sodalösung und Kalilauge als in Wasser (Ham.). — Verwandelt sich bei längerem Erhitzen auf 100°

oder beim Lösen in siedendem Wasser in das Oxim des 3-Acetonyl-phthalids

$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH-CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3\\ \\ CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2479) (HAM.; vgl. FU.). Durch Behandlung mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und HCl entsteht das Acetat des genannten Oxims (HAM.).

Benzalaceton-o-carbonsäure-methylester $C_{12}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, das durch Kochen der alkoholischen Lösung des 3-Acetonyl-phthalids (Syst. No. 2479) mit K_2CO_3 entsteht, und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (FULDA, *M.* **20**, 710). — Gelbes Öl.

5. ***γ-Oxo-γ-p-tolyl-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-p-tolyl-crotonsäure, β-p-Toluyl-acrylsäure*** $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Toluol und Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit Aluminiumchlorid (v. PECHMANN, *B.* **15**, 888; KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 84; *C.* **1906** II, 1190). — Blättchen. F: 138° (v. P.). — Liefert mit Essigsäureanhydrid einen roten Farbstoff (v. P.; K., M.).

6. ***1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_3 = \begin{smallmatrix}H_2C\\ |\\ H_2C\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CO\cdot C_6H_5\\ \\ CO_2H\end{smallmatrix}$. *B.* Man erhitzt 40 g Benzoylessigester, 20 g Äthylendibromid und eine Lösung von 5 g Natrium in 60 g absol. Alkohol 6 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 100°, gibt dann das dreifache Vol. Wasser hinzu und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung wird mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet; den Rückstand erhitzt man mit einer Lösung von 1,8 g Natrium in absol. Alkohol und 8 g Äthylendibromid 6 Stdn. auf 100°; darauf wird mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt; den so erhaltenen Äthylester verseift man durch mehrtägiges Stehenlassen mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (PERKIN, *Soc.* **47**, 836). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 393; *J.* **1883**, 1219; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 641). F: 148—149° (Zers.); ziemlich leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in Wasser (P.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 200° in CO_2 und Benzoylcyclopropan (Bd. VII, S. 369) (P.). Liefert beim Kochen mit Wasser γ-Benzoyl-propylalkohol (Bd. VIII, S. 116) (MARSHALL, P., *Soc.* **59**, 887). Bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (D: 1,83) entsteht [γ-Brom-propyl]-phenyl-keton (Bd. VII, S. 314) (P.). — $AgC_{11}H_9O_3$. Flocken. Unlöslich in Wasser (P.).

Oxim $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_3H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf 1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) in alkal. Lösung (M., P., *Soc.* **59**, 883). — Prismen (aus Wasser). F: 164—166° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroin.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_3H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) mit Äthyljodid und etwas Äther am Rückflußkühler auf dem Wasserbade (P., *Soc.* **47**, 840). Eine weitere Bildung s. o. bei der Säure. — Flüssig. Kp_{720}: 280—283°.

1-[4-Nitro-benzoyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{11}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_3H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kali in der Kälte (PERKIN, BELLENOT, *B.* **18**, 959). — Nadeln (aus Äther). F: 176°. — $AgC_{11}H_8O_5N$. Amorpher Niederschlag.

Äthylester $C_{13}H_{13}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_3H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g des Natriumsalzes des 4-Nitro-benzoylessigsäure-äthylesters mit 9 g Äthylendibromid und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr 2 Stdn. auf 100°, gibt dann die Lösung von 0,5 g Natrium in wenig absol. Alkohol hinzu und erhitzt wieder 2 Stdn. auf 100° (P., B., *B.* **18**, 958). — Goldgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 84°.

7. ***2-Oxo-1-methyl-hydrinden-carbonsäure-(1), 1-Methyl-hydrindon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\ C(CH_3)(CO_2H)\end{smallmatrix}>CO$.

Nitril, 1-Methyl-1-cyan-hydrindon-(2) $C_{11}H_9ON = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\ C(CH_3)(CN)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Cyan-hydrindon-(2) in methylalkoholischer Kalilauge mit Methyljodid auf dem Wasserbade (MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 181). — Farbloses Öl. Kp_{25}: 187°. — Gibt beim Kochen mit überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge o-Phenylen-essigsäure-α-propionsäure (Bd. IX, S. 884).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***γ-Oxo-ε-phenyl-δ-amylen-α-carbonsäure, β-Cinnamoyl-propionsäure, δ-Benzal-lävulinsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Lävulinsäure mit Benzaldehyd in wäßr. Natronlauge auf dem Wasserbade (ERLENMEYER jun., *B.* **23**, 74; vgl. ERDMANN, *A.* **258**, 129). Beim Kochen von α-Oxy-β-cinnamalpropionsäure mit verd. Salzsäure (ERL. jun., *B.* **37**, 1320). Durch Auflösen von γ-Oxo-ε-anilino-ε-phenyl-n-capronsäure in kalter konz. Schwefelsäure (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 398). — Blätter (aus Wasser). F: 120° (ERD.), 123° (ERL. jun., *B.* **37**, 1320, 1321 Anm.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und CS_2, unlöslich in Ligroin (HENKE, Dissertation [Halle 1891], S. 8). Erheblich schwerer löslich in Wasser als die β-Benzal-lävulinsäure (ERD.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1410,8 Cal., bei konstantem Vol.: 1409,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *Ph. Ch.* **6**, 348; STOHMANN, bei HENKE, Diss., S. 8). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure gelb (ERL. jun., *B.* **37**, 1321). — Wird von nascierendem Wasserstoff zu δ-Benzyl-lävulinsäure (S. 715) reduziert (ERD.; HENKE, Diss., S. 13). Bei der Einw. von Brom in Eisessig erhält man δ.ε-Dibrom-γ-oxo-ε-phenyl-n-capronsäure (S. 715) (ERL. jun., *B.* **23**, 76). Spaltet beim Kochen mit Natronlauge Benzaldehyd ab (ERL. jun., *B.* **37**, 1320). Beim Erhitzen von 10,0 g in wenig Alkohol gelöster δ-Benzal-lävulinsäure und 8,6 g Malonsäurediäthylester mit einer Natriumäthylatlösung (hergestellt aus 2,3 g Natrium und 100 ccm absol. Alkohol) bildet sich 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-[carbonsäure-(1)-äthylester]-essigsäure-(5) (Syst. No. 1357) (REINICKE, *A.* **341**, 85). — $Ca(C_{12}H_{11}O_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln. Verliert 2 Mol. Krystallwasser über konz. Schwefelsäure, den Rest bei 100°; in Wasser schwer löslich (HENKE, Diss., S. 9). — $Ba(C_{12}H_{11}O_3)_2$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (HENKE, Diss., S. 10). — $Cd(C_{12}H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$. Prismen (HENKE, Diss., S. 10).

Oxim $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf δ-Benzal-lävulinsäure in wäßr. Natriumcarbonatlösung (HENKE, Dissertation [Halle 1891], S. 11). — Gelbliche Prismen (aus 96%igem Alkohol). F: 148—149° (Zers.) (HENKE; vgl. ERDMANN, *A.* **258**, 132). Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, fast unlöslich in Chloroform, CS_2 und Benzol (HENKE), löslich in Alkalien (ERD.). Reagiert stark sauer (ERD.; HENKE).

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Auflösen von γ-Oxo-ε-anilino-ε-phenyl-n-capronsäure-äthylester in konz. Schwefelsäure (CH. MAYER, *Bl.* [3] **33**, 398). — Nadeln (aus Äther). F: 44—45°.

2. ***δ-Oxo-α-phenyl-α-amylen-β-carbonsäure, α-Benzal-lävulinsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit dem Lacton $\begin{matrix} CH_3\cdot C:CH\cdot CH_2 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2460) in Gegenwart von etwas Diäthylamin oder Piperidin und Kochen des Reaktionsproduktes mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 188). — Nadeln (aus Toluol). F: 121°. Schwer löslich in kaltem Toluol und heißem Wasser, sehr wenig in CS_2. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe, die bei kleinen Mengen in kurzer Zeit fast ganz verschwindet. Die farblose Lösung in Soda wird durch Ätzkali gelb gefärbt. — Durch Einw. von Jod auf die alkal. Lösung entsteht Benzaläpfelsäure und Jodoform. Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid und H_2SO_4 das Lacton $\begin{matrix} CH_3\cdot C:CH\cdot C:CH\cdot C_6H_5 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2465).

3. ***α-Oxo-α-phenyl-δ-amylen-β-carbonsäure, Allyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht beim Behandeln der Natriumverbindung des Benzoylessigesters mit Allyljodid; man verseift mit verd. alkoh. Kalilauge (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2132; PERKIN, *Soc.* **45**, 185). — Krystallinische Masse. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln außer in Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. alkoh. Kali in CO_2 und ω-Allyl-acetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Bleibt bei 0° flüssig; Kp_{100}: 220°; Kp_{130}: 226—227°; Kp_{225}: 240—241° (PERKIN, *Soc.* **47**, 241).

Allyl-[4-nitro-benzoyl]-essigsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Natriumverbindung des 4-Nitro-benzoylessigsäure-äthylesters mit einem Überschuß von Allyljodid und etwas Alkohol auf 100° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* **49**, 451). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 45—46°. — Wird selbst von sehr verd. Kalilauge unter Abspaltung von 4-Nitro-benzoesäure zersetzt.

4. ***γ-Phenyl-β-acetyl-vinylessigsäure, β-Benzal-lävulinsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Lävulinsäure

bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (ERDMANN, *B.* **18**, 3441; *A.* **254**, 187) oder in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Mineralsäuren (ERD., *A.* **258**, 133). — Krystalle (aus $CHCl_3$). F: 125°; zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum; löst sich in 200 Tln. kaltem Wasser und in 30—40 Tln. Wasser von 100°; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin (ERD., *A.* **254**, 189, 190). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1414,3 Cal., bei konstantem Vol.: 1413,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *Ph. Ch.* **6**, 348; STOHMANN bei HENKE, Dissertation [Halle 1891], S. 8). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure intensiv gelbrot (ERD., *B.* **18**, 3442; *A.* **254**, 190). — Bei raschem Erhitzen entstehen 3-Aceto-naphthol-(1) (Bd. VIII, S. 150), CO_2 und andere Produkte (ERD., *A.* **254**, 197; vgl. *B.* **21**, 635). Gibt bei der Behandlung mit Ozon in Chloroform ein wachsartiges Ozonid, das durch Wasser in Benzoesäure, Benzaldehyd und Diacetylcarbonsäure (Bd. III, S. 748) gespalten wird (HARRIES, KIRCHER, *B.* **40**, 1651). Bei der Behandlung mit Jod und Alkali entstehen Phenylitaconsäure (Bd. IX, S. 899) und Jodoform (HENKE, Diss., S. 18; THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 182). Wird von Natriumamalgam zu β-Benzyl-lävulinsäure (S. 716) reduziert (ERD., *B.* **18**, 3442; *A.* **254**, 202). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge (ERD., *B.* **18**, 3442; *A.* **254**, 190) oder mit verd. Schwefelsäure (ERD., *A.* **254**, 190) in Benzaldehyd und Lävulinsäure. Mit Hydroxylamin entsteht eine in Prismen krystallisierende, bei 94° schmelzende, ganz neutral reagierende Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N$ (ERD., *A.* **258**, 132). Beim Erhitzen mit Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat in Alkohol entsteht 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-[carbonsäure-(1)-äthylester]-essigsäure-(3) (Syst. No. 1357) (REINICKE, *A.* **341**, 81). — Salze: ERD., *A.* **254**, 191. $AgC_{12}H_{11}O_3$. Flockiger Niederschlag. Löslich in siedendem Wasser. — $Mg(C_{12}H_{11}O_3)_2$ (bei 60°). Krystalle. — $Ca(C_{12}H_{11}O_3)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in warmem absol. Alkohol. — $Ba(C_{12}H_{11}O_3)_2 + 5 H_2O$. Warzen oder Nadeln (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 120°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem absol. Alkohol. — $Cd(C_{12}H_{11}O_3)_2 + 2 H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von β-Benzal-lävulinsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ERD., *A.* **254**, 194). —Flüssig. Kp_{38}: 200—230°.

5. ***γ-Oxo-α-p-tolyl-α-butylen-β-carbonsäure, β-p-Tolyl-α-acetyl-acrylsäure, α-[4-Methyl-benzal]-acetessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Stehenlassen von 1 Mol.-Gew. p-Toluylaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetessigester in Gegenwart von wenig Diäthylamin bei Zimmertemperatur (FLÜRSCHEIM, *B.* **34**, 788). — Krystalle (aus Ligroin oder absol. Alkohol). F: 74°.

6. ***γ-Oxo-γ-[2.4-dimethyl-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.4-dimethyl-phenyl]-crotonsäure, β-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-acrylsäure*** $C_{12}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man schüttelt Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) in m-Xylol mit $AlCl_3$ unter Kühlung und erwärmt nach längerem Stehen auf 40° (KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 84; *C.* **1906** II, 1190). — Krystalle. F: 114°. — Liefert mit heißem Acetanhydrid einen Farbstoff.

[Formel: CH_3 (oben), CH_3—C_6H_3—$CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$]

7. ***2-Phenyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{12}O_3$ = $H_2C\cdot CH(C_6H_5)$ / OC——CH_2 $>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2-Phenyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester oder 3-Phenyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (S. 874) mit 30%iger Schwefelsäure (STOBBE, R. FISCHER, *A.* **315**, 242). — Nadeln (aus Wasser). F: 117—118°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, siedendem Petroläther, kaltem Alkohol und kaltem Chloroform. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) entsteht α-Phenyl-tricarballylsäure (Bd. IX, S. 982). Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol und überschüssiger Sodalösung entsteht eine krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 115—118°; mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr. Alkohol eine aus verd. Alkohol krystallisierende, bei 208° unter Zersetzung schmelzende Verbindung. — $AgC_{12}H_{11}O_3$.

8. ***2-Methyl-1-benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{12}O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO\cdot C_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von 78 g Benzoylessigsäureäthylester, 9,5 g Natrium, gelöst in 100 g absol. Alkohol, und 80 g Propylenbromid im geschlossenen Gefäß auf 100°; man verseift mit methylalkoholischer Kalilauge in der Wärme (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **61**, 82. 83, 84). — Nadeln (aus Wasser). F: 128—129°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, mäßig in Äther und heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen über 140° in CO_2 und 1-Methyl-2-benzoyl-cyclopropan (Bd. VII, S. 374).

Oxim $C_{12}H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus der entsprechenden Säure mit salzsaurem Hydroxylamin in überschüssiger wäßr. Kalilauge (P., ST., *Soc.* **61**, 85). — F: 130—135° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Petroläther.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO\cdot C_6H_5 \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* s. o. bei der Säure. — Flüssig. Kp_{100}: 223—226° (P., ST., *Soc.* **61**, 83, 84).

9. ***2¹-Oxo-2-äthyl-hydrinden-carbonsäure-(2), 2-Acetyl-hydrinden-carbonsäure-(2)*** $C_{12}H_{12}O_3$ = $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_9H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von o-Xylylendibromid auf Natriumacetessigester, neben anderen Produkten (SSOLONINA, Ж. **36**, 1228; *C.* **1905** I, 343; vgl. SCHERKS, *B.* **18**, 378). — Kp_{21}: 185—190°; D_0^0: 1,1227; $D_0^{19,2}$: 1,1062; $n_D^{19,2}$: 1,5114 (SSO.). — Beim Erwärmen mit Barytwasser erhält man Methyl-β-hydrindyl-keton (Bd. VII, S. 375) und Hydrinden-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 620) (SSO.).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_3$.

1. ***δ-Oxo-ζ-phenyl-ε-hexylen-γ-carbonsäure, α-Cinnamoyl-buttersäure, Äthyl-cinnamoyl-essigsäure, α-Äthyl-γ-benzal-acetessigsäure*** $C_{13}H_{14}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 8—10-tägigem Stehen eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemenges von Benzaldehyd und α-Äthyl-acetessigsäure-äthylester (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* **218**, 183). — Dickflüssiges Öl. Kp_{22}: 205—220°.

2. ***α-Oxo-β-methyl-α-phenyl-δ-amylen-β-carbonsäure, Methyl-allyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Methyl-benzoyl-essigsäure-äthylester, 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und einem Überschuß von Allyljodid in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **59**, 999). — Flüssig. Kp_{225}: 243—245°. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen Benzoesäure und andere Produkte.

3. ***δ-Oxo-β.γ-dimethyl-δ-phenyl-α-butylen-α-carbonsäure, β.γ-Dimethyl-γ-benzoyl-crotonsäure*** $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung von 4.5-Dimethyl-6-phenyl-cumalin (O = 1) (Syst. No. 2465) mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (neben einer flüssigen stereoisomeren Form ?) (BOSSI, *G.* **29** I, 6). — Nadeln (aus Petroläther). F: 101°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroläther, leicht in Benzol, sehr leicht in Essigester. — Liefert mit 2,5%igem Natriumamalgam ein Gemenge von Dihydro- und Tetrahydro-dimethylphenylcumalin. Mit salzsaurem Hydroxylamin in Sodalösung entsteht 4.5-Dimethyl-3-phenyl-isoxazol-essigsäure-(5) $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH(CH_3) \\ N\text{———}O \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 4308). Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat und Eisessig bildet sich 4.5-Dimethyl-6-phenyl-α-pyridon $CH_3\cdot C\!<\!\begin{matrix} CH\text{———}CO \\ C(CH_3):C(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3115). Reagiert mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure unter Bildung von 4.5-Dimethyl-1.3-diphenyl-pyrazol-dihydrid-essigsäure-(5) $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C-CH(CH_3) \\ N-N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3646).

4. ***γ-Oxo-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-crotonsäure, β-[2.4.6-Trimethyl-benzoyl]-acrylsäure*** $C_{13}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476), Mesitylen und $AlCl_3$ (KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 87; *C.* **1906** II, 1190). — F: 140,5°. — Gibt mit heißem Acetanhydrid die Verbindung $(C_{13}H_{12}O_2)_x$ (s. u.).

CH_3 / CH_3–C_6H_2(–CH_3)–$CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$

Verbindung $(C_{13}H_{12}O_2)_x$[1]. *B.* Aus β-[2.4.6-Trimethyl-benzoyl]-acrylsäure (s. o.) mit heißem Essigsäureanhydrid (K., M., *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 89; *C.* **1906** II, 1190). — Existiert in einer roten und einer gelben Form; erstere geht beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid in die gelbe Form über. F: 278°. In Chloroform und Xylol mit rotgelber Farbe löslich. — Liefert mit Anilin eine Verbindung vom Schmelzpunkt 288°.

5. ***γ-Oxo-γ-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-crotonsäure, β-[2.4.5-Trimethyl-benzoyl]-acrylsäure*** $C_{13}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476), Pseudocumol und $AlCl_3$ (KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 86; *C.* **1906** II, 1190). — Hellgelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 149°. Leicht löslich in siedendem, schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert mit heißem Acetanhydrid einen Farbstoff.

$HO_2C \cdot CH:CH \cdot CO$–$C_6H_2(CH_3)_3$ (CH_3, CH_3, CH_3)

6. ***3-Oxo-1.1.5-trimethyl-hydrinden-carbonsäure-(2), 3.3.6-Trimethyl-hydrindon-(1)-carbonsäure-(2), Jongenogonsäure*** $C_{13}H_{14}O_3$ = CH_3–C_6H_3<$\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{CO}$>$CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung von Jonen (Bd. V, S. 506) mit CrO_3 in essigsaurer Lösung, neben Jonegendicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$ (Bd. IX, S. 888), Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ (Bd. IX, S. 983) und Jonegenalid $C_{12}H_{14}O_3$ (S. 719) (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2694). — Nadeln (aus Wasser). F: 237°. Äußerst schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — Liefert bei gemäßigter Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung ein Gemenge von Jonegendicarbonsäure, Joniregentricarbonsäure und Jonegenontricarbonsäure $C_{13}H_{12}O_7$ (Syst. No. 1370).

6. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{16}O_3$.

1. ***γ-Oxo-η-phenyl-ε-heptylen-α-carbonsäure*** $C_{14}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Niedrigerschmelzende Form, cis-Form*** $C_{14}H_{16}O_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}{H \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$. *B.* Beim Erwärmen von ε-Brom-γ-oxo-η-phenyl-caprylsäure (S. 722) mit K_2CO_3-Lösung auf 40—50°, neben ε-Oxo-α-phenyl-β-heptylen (?) (vgl. Bd. VII, S. 377) (RUPE, SPEISER, *B.* **38**, 1123). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 71°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, löslich in warmem Wasser. — Entfärbt sofort Permanganat. Bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff entsteht ε-Brom-γ-oxo-η-phenyl-caprylsäure. — $AgC_{14}H_{15}O_3$. Nädelchen (aus Wasser).

Oxim $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf die bei 71° schmelzende γ-Oxo-η-phenyl-ε-heptylen-α-carbonsäure in Sodalösung (R., SP., *B.* **38**, 1124). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

b) ***Höherschmelzende Form, trans-Form*** $C_{14}H_{16}O_3$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot H}{H \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$. *B.* Aus δ-Cinnamal-lävulinsäure (S. 743) durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung (R., SP., *B.* **38**, 1120). Bei der Einw. von K_2CO_3-Lösung auf ε-Brom-γ-oxo-η-phenyl-caprylsäure (S. 722) bei einer über 50° liegenden Temperatur neben der entsprechenden cis-Säure (s. o.) und neben ε-Oxo-α-phenyl-β-heptylen (?) (Bd. VII, S. 377) (R., SP.). — Prismen (aus verd. Alkohol oder aus Chloroform + Ligroin). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform usw., löslich in CS_2, kaltem Benzol, Ligroin, heißem Wasser. — Entfärbt Permanganat in alkal. Lösung. Mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht ε-Brom-γ-oxo-η-phenyl-caprylsäure. — $AgC_{14}H_{15}O_3$. Zersetzt sich in warmem Wasser.

---

[1] Zur Frage der Konstitution vgl. S. 727 Anm.

Oxim $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf die bei 96° schmelzende γ-Oxo-η-phenyl-ε-heptylen-α-carbonsäure (S. 738) in Sodalösung (R., Sp., *B.* **38**, 1122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

Methylester $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Öl. Kp_{16}: 204—205° (R., Sp., *B.* **38**, 1122).

Äthylester $C_{16}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen der bei 96° schmelzenden γ-Oxo-η-phenyl-ε-heptylen-α-carbonsäure (S. 738) mit Alkohol und Schwefelsäure (R., Sp., *B.* **38**, 1121). — Gelbes Öl. Kp_{14}: 203°.

2. ***γ-Oxo-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, β-[4-Isopropyl-phenyl]-α-acetyl-acrylsäure, α-Cuminal-acetessigsäure*** $C_{14}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$.

Äthylester, Cuminalacetessigester $C_{16}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Äquimolekulare Mengen Cuminol und Acetessigester werden bei —15° mit einigen Tropfen Piperidin versetzt (Knoevenagel, *B.* **31**, 731; K., Faber, *B.* **31**, 2774). — Öl. Kp_{10}: 198° (K.; K., F.). Unlöslich in wäßr. Alkalien; wird in alkoh. Lösung von Natriumäthylat sofort gelb gefärbt (Widman, *B.* **35**, 1158). — Reagiert mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester in Gegenwart von Piperidin (K.) oder für sich beim Versetzen mit 3—4 Tropfen Diäthylamin (K., F.) unter Bildung von 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) (vgl. Rabe, Elze, *A.* **323**, 94).

3. ***3-Phenyl-cyclohexanon-(5)-essigsäure-(1), 5-Oxo-3-phenyl-cyclohexylessigsäure*** $C_{14}H_{16}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\CO\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Dimethylesters der 4 oder 2-Phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2 oder 4) (S. 874) mit konzentrierter Salzsäure (Meerwein, *A.* **360**, 342). Bei der Verseifung des Pentamethylesters der α-Phenyl-propan-α.γ.γ-trimalonsäure $(CH_3\cdot O_2C)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH[CH(CO_2\cdot CH_3)_2]\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Bd. IX, S. 1010) mit konz. Bromwasserstoffsäure, neben β-[Carboxy-methyl]-β'-phenyl-pimelinsäure (Bd. IX, S. 985) (M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118—119°. Schwer löslich in Wasser, Äther, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform. — $NaC_{14}H_{15}O_3$. Blättchen (aus Alkohol).

Methylester $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C_6H_8(:O)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der entsprechenden Säure mit 5%iger methylalkoholischer Salzsäure (M., *A.* **360**, 344). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 81°.

7. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{18}O_3$.

1. ***δ-Oxo-γ-äthyl-ζ-phenyl-ε-hexylen-γ-carbonsäure, Diäthyl-cinnamoyl-essigsäure, α.α-Diäthyl-γ-benzal-acetessigsäure*** $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{17}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei einmonatigem Stehen eines mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemenges von Benzaldehyd und α.α-Diäthyl-acetessigsäure-äthylester (Claisen, Matthews, *A.* **218**, 184); man sättigt während dieser Zeit das Gemisch 2—3 mal mit Chlorwasserstoff bei 0° (Matthews, *Soc.* **55**, 39). Durch Behandeln von α-Äthyl-γ-benzal-acetessigester (S. 737) mit Natriumäthylat und Äthyljodid (Cl., M.). — Prismen (aus Ligroin). F: 101—102° (Cl., M.; M.). Leicht löslich in Äther und $CHCl_3$, schwerer in kaltem Alkohol und Petroläther (Cl., M.). — Beim Kochen mit Barytwasser wird Zimtsäure abgespalten (M.).

2. ***β-[5-Methyl-2-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure*** oder ***β-[2-Methyl-5-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von 1-Methyl-4-tert.-butyl-benzol auf Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) in Gegenwart von $AlCl_3$, neben der β-[Methyl-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure vom Schmelzpunkt 133—134° (s. No. 3) (Kozak, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 413; *C.* **1907** I, 1788). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 115—117°. In Wasser leichter löslich als die β-[Methyl-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure vom Schmelzpunkt 133—134°. — Gibt beim Erhitzen auf 200° oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid einen in rotbraunen Nadeln krystallisierenden Farbstoff.

3. ***β-[2-Methyl-5-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure*** oder ***β-[5-Methyl-2-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* s. unter No. 2. — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 133—134°; in Wasser weniger

löslich als die β-[Methyl-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure vom Schmelzpunkt 115—117° (KOZAK, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 414; *C.* **1907** I, 1788). — Gibt beim Erhitzen auf 200° oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid einen in dunkelbraunen, fast schwarzen Nadeln krystallisierenden Farbstoff (K.).

4. ***β-[4-Methyl-3-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure*** oder ***β-[3-Methyl-4-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von 1-Methyl-2-tert.-butyl-benzol auf Maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) in Gegenwart von $AlCl_3$ (KOZAK, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 410; *C.* **1907** I, 1788). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, sehr wenig in Wasser. — Gibt beim Erhitzen für sich auf 200° oder mit wasserentziehenden Mitteln eine Verbindung $(C_{15}H_{16}O_2)_x$ (s. u.).

Verbindung $(C_{15}H_{16}O_2)_x$. *B.* Durch Erhitzen der β-[Methyl-tert.-butyl-benzoyl]-acrylsäure vom Schmelzpunkt 123—124° (s. o.) für sich auf 200° oder mit wasserentziehenden Mitteln auf niedrigere Temperatur (KOZAK, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 412; *C.* **1907** I, 1788). — Dunkelbronzefarbene Krystalle. F: ca. 320—326°. Sublimiert teilweise beim Erwärmen. Löslich in Äther, Benzol, Toluol usw.; unlöslich in Alkalien und verd. Schwefelsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

5. ***4-Methyl-1-benzyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2}{>}C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{17}H_{22}O_3 = (CH_3)(C_6H_5 \cdot CH_2)C_6H_7(:O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 608), Benzylchlorid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (KÖTZ, KAYSER, *A.* **348**, 102). — Öl. Kp_{12}: 194°. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischem Kali 1-Methyl-4-benzyl-cyclohexanon-(3).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{18}H_{25}O_3N_3 = (CH_3)(C_6H_5 \cdot CH_2)C_6H_7(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 169° (KÖ., KAY., *A.* **348**, 102).

4-Methyl-1-[4-nitro-benzyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{17}H_{21}O_5N = (CH_3)(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)C_6H_7(:O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 608), Natriumäthylat und 4-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Lösung (KÖ., KAY., *A.* **348**, 104). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 90,5°.

6. ***2-Phenyl-1-äthylon-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_{18}O_3 = H_2C{<}{CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \atop CH_2 \text{———} CH_2}{>}C{<}{CO \cdot CH_3 \atop CO_2H}$.

Äthylester $C_{17}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_9(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester, 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. $1^1.1^5$-Dibrom-1-n-amyl-benzol (Bd. V, S. 434) (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57**, 319). — Gelbes Öl. — Bei der Einw. alkoh. Kalis entstehen 2-Phenyl-1-äthylon-cyclohexan (Bd. VII, S. 380) und das Kaliumsalz der 2-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1).

8. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{22}O_3$.

1. ***1.2.2-Trimethyl-3-phenacyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)***, ***Benzoylcampholsäure*** $C_{17}H_{22}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} {>} C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Die Ester entstehen durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cyancampholsäure-methyl- oder -äthylester (Bd. IX, S. 767) in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit eiskalter $20^0/_0$iger Schwefelsäure; man verseift durch 5-tägiges Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120—125° (HALLER, WEIMANN, *C. r.* **144**, 300). — Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 163°. Löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: +69° 28′ (in Methylalkohol). — Wird durch Natriumamalgam zu Phenyl-oxyhomocampholsäure (S. 323) reduziert.

Semicarbazon $C_{18}H_{25}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2H$. Schmilzt gegen 210° unter teilweiser Zersetzung (H., W., *C. r.* **144**, 300).

Methylester $C_{18}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Blättchen (aus Petroläther). F: 71° (H., W., *C. r.* **144**, 299). — Schwer verseifbar.

Semicarbazon des Methylesters $C_{19}H_{27}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 222° (H., W., *C. r.* **144**, 299).

Äthylester $C_{19}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. S. 740 bei der Säure. — Krystalle (aus Petroläther). F: 48—49°; Kp_{15}: 225° (H., W., *C. r.* **144**, 299).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{20}H_{29}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 180° (H., W., *C. r.* **144**, 299).

2. ***1.1.2- oder 1.2.2-Trimethyl-2 oder 3-toluyl-cyclopentan-carbonsäure-(5 oder 1)*** $C_{17}H_{22}O_3$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 2046). — F: 187°.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_6O_3$.

1. ***3-Oxo-inden-carbonsäure-(1)*** [1]) $C_{10}H_6O_3$ = $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ C(CO_2H) \end{matrix}\!\!>CH$.

2-Chlor-3-oxo-inden-carbonsäure-(1) $C_{10}H_5O_3Cl = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CO \\ C(CO_2H) \end{matrix}\!\!>CCl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 1.2-Dichlor-3-oxy-inden-carbonsäure-(3) (S. 325) mit 10 Tln. Eisessig und dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure auf 100—110°; man fällt durch Wasser (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* **283**, 350). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 224°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Mit Natriumamalgam (unter Einleiten von CO_2) entsteht 3-Oxy-hydrinden-carbonsäure-(1) (?) (S. 313). Verbindet sich mit Brom in der Kälte zu 2-Chlor-1.2-dibrom-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (S. 730). Verbindet sich mit HClO und analog mit HBrO zu 2.2-Dichlor- bezw. 2-Chlor-2-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1411). Beim Erhitzen im Chlorstrome auf 200° entsteht 2.2.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 361). Kalte Alkalien erzeugen eine Verbindung $C_{20}H_{13}O_8Cl$ (?) [Nädelchen (aus Wasser oder verd. Alkohol); F: 245°].

Oxim $C_{10}H_6O_3NCl = HO\cdot N:C_9H_4Cl\cdot CO_2H$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 256° (Z., E., *A.* **283**, 352).

Methylester $C_{11}H_7O_3Cl = O:C_9H_4Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-3-oxo-inden-carbonsäure-(1) und Methylalkohol durch konz. Schwefelsäure (Z., E., *A.* **283**, 351). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 105°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

Äthylester $C_{12}H_9O_3Cl = O:C_9H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100° (Z., E., *A.* **283**, 352). Leicht löslich in Äther und Benzol.

Oxim des Äthylesters $C_{12}H_{10}O_3NCl = HO\cdot N:C_9H_4Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln. F: 188° (Z., E., *A.* **283**, 352).

2. ***3-Oxo-inden-carbonsäure-(5)*** [1]) $C_{10}H_6O_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_3\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH \end{matrix}\!\!>CH$.

2-Chlor-7-brom-3-oxo-inden-carbonsäure-(5) $C_{10}H_4O_3ClBr = HO_2C\cdot C_6H_2Br\!<\!\begin{matrix} CO \\ CH \end{matrix}\!\!>CCl$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dichlor-2.4-dibrom-1-oxy-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6) (S. 524) mit Wasser bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 164). — Gelbe Blättchen (aus Essigsäure). Verkohlt gegen 250°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Chloroform. — Beständig gegen CrO_3 und HNO_3. Mit Chlor + Eisessig entsteht 1.2.2-Trichlor-7-brom-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(5) (S. 730).

1.2-Dichlor-7-brom-3-oxo-inden-carbonsäure-(5) $C_{10}H_3O_3Cl_2Br = HO_2C\cdot C_6H_2Br\!<\!\begin{matrix} CO \\ CCl \end{matrix}\!\!>CCl$. *B.* Aus mit Wasser zerriebener 1.2-Dichlor-2.7-dibrom-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(5) (S. 730) und überschüssiger Soda; man fällt nach 5 Minuten durch Salzsäure (Z., F., *A.* **293**, 162). — Krystalle (aus Eisessig). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Alkohol, schwer in Benzol. Wird durch Natronlauge violett gefärbt.

---

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. ***[Inden-(1)-yl-(3)]-glyoxylsäure, „Indenoxalsäure"*** $C_{11}H_8O_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CH-CO\cdot CO_2H}_{CH}\rangle CH$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C=C(OH)\cdot CO_2H}_{CH}\rangle CH$ [1]). *B.* Durch Einwirkung kalter 2%iger Natronlauge auf den Äthylester (s. u.) (THIELE, *B.* **33**, 3401). — Rote Prismen (aus wenig kaltem Äther + viel Benzol). F: 153—154° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, schwer in Benzol.

Methylester $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7O\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Inden und Oxalsäuredimethylester mittels alkoh. Natriumäthylat (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 278). — Orangerote Nadeln (aus Benzol oder Benzol-Ligroin). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, löslich in Soda.

Äthylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_{10}H_7O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Inden und Oxalester in alkoh. Natriumäthylat (THIELE, *B.* **33**, 851). Zur Reinigung vgl. TH., *B.* **33**, 3400; TH., RÜDIGER, *A.* **347**, 279 Anm. 1. — Orangegelbe Nadelaggregate (aus Ligroin). F: 86—88° (TH., *B.* **33**, 3400). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich (TH., *B.* **33**, 852). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther unter zeitweisem Wasserzusatz [Inden-(1)-yl-(1 oder 3)]-glykolsäure-äthylester (S. 326) (TH., R.). Gibt mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Acetonlösung beim Versetzen mit Pyridin α-[4-Nitro-benzoyloxy]-indenylidenessigsäure-äthylester (S. 338) (TH., *B.* **33**, 3400). Gibt mit Diazobenzolsulfonsäure in schwefelsaurer wie in alkal. Lösung farbige Kuppelungsprodukte (TH., *B.* **33**, 852).

2. ***[3-Oxo-inden-(1)-yl-(2)]-essigsäure, Indonylessigsäure*** $C_{11}H_8O_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle C\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt (STOBBE, HORN, *B.* **41**, 3986). — *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Iso-[γ-phenyl-itaconsäure] („Phenylaticonsäure", Bd. IX, S. 900) bei höchstens —5°, neben dem Lacton der [3-Oxy-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure $C_6H_4\langle{}^{CH-\!-\!-\!-O}_{CO}\rangle CH\cdot CH_2\cdot CO$ (Syst. No. 2480) und der dimeren Indonylessigsäure $C_{22}H_{16}O_6$ (Syst. No. 1363) (ST., H.). Durch Einw. von 10%iger Natronlauge auf das Lacton der [3-Oxy-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure (ST., H.). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol). F: 99°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, schwerer in Benzol und CS_2, fast unlöslich in Petroläther und Wasser (ST., H.). Absorptionsspektrum: ST., *B.* **41**, 4382. — Die Alkalisalze sind goldgelb (ST., H.).

Semicarbazon $C_{12}H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_9H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 199° (Zers.) (STOBBE, HORN, *B.* **41**, 3986). Absorptionsspektrum: ST., *B.* **41**, 4382.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_3$.

1. ***α-Oxo-ε-phenyl-$\beta.\delta$-pentadien-α-carbonsäure, Cinnamalbrenztraubensäure*** $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Brenztraubensäure und Zimtaldehyd mittels Natronlauge (ERLENMEYER, *B.* **37**, 1319). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Enthält 1 Mol. Krystallwasser, schmilzt wasserhaltig bei 75°; färbt sich beim Trocknen im Vakuum unter H_2O-Abgabe gelb und schmilzt dann bei 107°. — Wird durch Natriumamalgam in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Eisessig zu α-Oxy-β-cinnamal-propionsäure (S. 326) reduziert. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. ***ε-Oxo-ε-phenyl-$\alpha.\gamma$-pentadien-α-carbonsäure, ε-Oxo-ε-phenyl-sorbinsäure, γ-Phenacal-crotonsäure*** $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H$.

$\alpha.\beta$-Dibrom-ε-oxo-ε-phenyl-$\alpha.\gamma$-pentadien-α-carbonsäure, $\alpha.\beta$-Dibrom-γ-phenacal-crotonsäure $C_{12}H_8O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot CBr{:}CBr\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Mucobromsäure (Bd. III, S. 728), Acetophenon und verd. Natronlauge (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4641). — Die freie Säure ist nicht bekannt; bei dem Versuch, sie aus dem Natriumsalz darzustellen, entsteht das Lacton $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH\cdot CBr{:}CBr$ / O——CO (Syst. No. 2480). — $NaC_{12}H_7O_3Br_2$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 154°.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. 1. 1910] erschienenen Arbeiten von WÜEST (*A.* **415**, 304—305) und von W. WISLICENUS, HENTRICH (*A.* **436**, 9, 18).

3. ***[3-Oxo-1-methyl-inden-(1)-yl-(2)]-essigsäure, Methylindonylessigsäure*** $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(CH_3)}\rangle C\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure] (Bd. IX, S. 907), neben dem Lacton der [3-Oxy-3-methyl-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)—\!—\!—O}_{CO}\rangle CH\cdot CH_2\cdot CO$ (Syst. No. 2480) (STOBBE, *B.* **37**, 1620). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol). F: 154—155°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Petroläther, sehr wenig in Wasser (ST., *B.* **37**, 1620). Absorptionsspektrum: ST., *B.* **41**, 4382. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die allmählich verschwindet (ST., *B.* **37**, 1621). Alkali- und Erdalkalisalze sind gelb (ST., *B.* **37**, 1621). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Phthalsäure (ST., *B.* **37**, 1621).

Semicarbazon $C_{13}H_{13}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_9H_4(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Hellcitronengelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 218—219° (Zers.) (STOBBE, *B.* **37**, 1621). Absorptionsspektrum: ST., *B.* **41**, 4382.

4. ***[1-Methyl-inden-(1)-yl-(3)]-glyoxylsäure, „Methylindenoxalsäure"*** $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{}^{CH—CO\cdot CO_2H}_{C—CH_3}\rangle CH$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C=C(OH)\cdot CO_2H}_{C—CH_3}\rangle CH$. *B.* Aus dem Methylester oder dem Äthylester (s. u.) mittels wäßr. Natronlauge (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 287). — Nädelchen (aus verd. Essigsäure). Färbt sich beim Erhitzen dunkel. Schmilzt gegen 200° unter Gasentwicklung. Die alkoh. Lösung färbt sich mit wenig $FeCl_3$ tief rotbraun und wird auf weiteren Zusatz von $FeCl_3$ grün; Wasser bringt die Färbung zum Verschwinden.

Methylester $C_{13}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_{10}H_6O\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-inden, Oxalsäuredimethylester und alkoh. Natriumäthylat (TH., R., *A.* **347**, 287). — Orangefarbene Nadeln (aus Methylalkohol). F: 135—136°. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther unter zeitweiligem Wasserzusatz [1 oder 3-Methyl-inden-(1)-yl-(3 oder 1)]-glykolsäure-methylester (S. 326).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_{10}H_6O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-inden, Oxalester und alkoh. Natriumäthylat (TH., R., *A.* **347**, 286). — Orangerote Nadeln (aus Ligroin). F: 92—94°. Verschmiert beim Aufbewahren.

4. β-Oxo-ζ-phenyl-$\gamma.\varepsilon$-hexadien-γ-carbonsäure, α-Cinnamal-acetessigsäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester, Cinnamalacetessigester $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Zimtaldehyd und Acetessigester durch Piperidin bei niederer Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 734). — Dünnflüssiges Öl. Kp_{17}: 213—214° (K.). Unlöslich in wäßr. Alkalien (WIDMAN, *B.* **35**, 1158). Wird in alkoh. Lösung durch Zusatz von Natriumäthylat sofort gelb gefärbt (W.). — Bildet mit Acetessigester und Piperidin Cinnamal-bis-acetessigester (S. 908) (K.).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_3$.

1. ***γ-Oxo-η-phenyl-$\delta.\zeta$-heptadien-α-carbonsäure, δ-Cinnamal-lävulinsäure*** $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit Lävulinsäure in Gegenwart von Pyridin auf 145—155° (RUPE, SPEISER, *B.* **38**, 1116). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, löslich in CS_2 und heißem Wasser, unlöslich in Glycerin und Ligroin. Ist in Benzollösung dimolekular, wird beim Kochen der Lösung monomolekular. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung entsteht die trans-γ-Oxo-η-phenyl-ε-heptylen-α-carbonsäure (S. 738). Brom liefert ein Tetrabromid $C_{14}H_{14}O_3Br_4$ (S. 722). Mit Hydroxylamin entsteht ε-Hydroxylamino-γ-oximino-η-phenyl-ζ-heptylen-α-carbonsäure (Syst. No. 1939). — $AgC_{14}H_{13}O_3$. Gelb. Lichtempfindlich. — Magnesiumsalz. Gelblich grüne Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_{14}H_{13}O_3)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser; verliert bei 115° das Krystallwasser. — Strontiumsalz. Gelbliche Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{14}H_{13}O_3)_2$. Gelbe Nadeln.

Methylester $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Hellgelbe Blättchen (aus Äther). F: 88° (R., SP., *B.* **38**, 1118).

Äthylester $C_{16}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von δ-Cinnamal-lävulinsäure mit absol. Alkohol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (R., Sp., *B.* **38**, 1118). — Gelbgrüne Nadeln (aus Äther). F: 82°. Leicht löslich in CS_2, Chloroform, Alkohol und Äther.

2. ***1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(1)-on-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{14}O_3 = OC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2\cdot C(CH_3)\end{matrix}>C\cdot CO_2H$ [1]).

Äthylester $C_{16}H_{18}O_3 = O:C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt den Äthylester der 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2) (s. u.) mit Natriumäthylat in Alkohol und gießt die erhaltene Lösung in gekühlte verd. Schwefelsäure (Rabe, Spence, *A.* **342**, 354). — Öl.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{17}H_{21}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 168—171° (Rabe, Spence, *A.* **342**, 355).

3. ***1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{14}O_3 = OC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH=C(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{18}O_3 = O:C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) beim Erhitzen mit Wasser auf 135° oder beim Kochen mit Natriumäthylat in Alkohol (Rabe, Spence, *A.* **342**, 352). — Vierseitige Tafeln (aus Ligroin + Äther). Erweicht bei 45°, schmilzt bei 55°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Ligroin. Die alkoh. Lösung gibt erst nach längerem Kochen $FeCl_3$-Reaktion.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{17}H_{21}O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158—161° (Rabe, Spence, *A.* **342**, 353).

1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{16}H_{17}O_5N = O:C_6H_5(CH_3)(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. Merling, *B.* **38**, 982. — *B.* Beim Kochen des 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1456) mit 20%iger Schwefelsäure (Knoevenagel, *A.* **303**, 238; Rabe, Elze, *A.* **323**, 93, 105). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119°; leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (Kn.).

4. ***4-Methyl-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH-CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{18}O_3 = O:C_6H_5(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. Rabe, *A.* **342**, 353 Anm. — Aus Benzalaceton und Natrium-acetessigester in Alkohol (Vorländer, *B.* **27**, 2058). — Prismen (aus Alkohol). F: 94°.

6. 1.1.3-Trimethyl-4 oder 6-benzal-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)

$$C_{17}H_{20}O_3 = OC<\begin{matrix}C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\\CH_2-C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H \text{ oder } OC<\begin{matrix}CH_2-CH(CH_3)\\C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H.$$

1.1.3-Trimethyl-4 oder 6-benzal-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester vom Kp_5**: 200—209°** (CH_3 zu $CO_2\cdot C_2H_5$ in cis-Stellung), Benzal-[δ-keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester] $C_{19}H_{24}O_3 = O:C_6H_4(CH_3)_3(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. δ-Keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester (S. 619) und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in äther. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (aus 2 At.-Gew. Natrium) (Merling, Welde, *A.* **366**, 186). — Lichtgelbes Öl von Glycerinkonsistenz. Kp_5: 200—209°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

1.1.3-Trimethyl-4 oder 6-benzal-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester vom Kp_5**: 200—202°** (CH_3 zu $CO_2\cdot C_2H_5$ in trans-Stellung), Benzal-[δ-keto-β-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester] $C_{19}H_{24}O_3 = O:C_6H_4(CH_3)_3(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. δ-Keto-β-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester (S. 620) und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in äther. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (aus 2 At.-Gew. Natrium) (Merling, Welde, *A.* **366**, 186). — Lichtgelbes Öl von Glycerinkonsistenz. Kp_5: 200—202°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

---

[1]) So formuliert nach der Arbeit von Dieckmann (*B.* **45**, 2692), welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

7. **1.7.7-Trimethyl-3-benzyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3), 3-Benzyl-campher-carbonsäure-(3)**[1] $C_{18}H_{22}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)\ \ CO \\ \quad | \quad\ \ C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\cdot CH \text{———} C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Nitril, 3-Benzyl-3-cyan-campher $C_{18}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Cyan-d-campher (S. 646), etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid und 1 Mol.-Gew. KOH in 50%iger wäßr. Lösung (HALLER, *C. r.* **113**, 57; *B.* **24** Ref., 733). — Krystalle. F: 58—59°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: + 93,62° (in Toluol; ½ Gramm-Mol in 1 l Lösung).

3-[2-Nitro-benzyl]-campher-carbonsäure-(3)-nitril, 3-[2-Nitro-benzyl]-3-cyan-campher $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C(CN)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Cyan-d-campher, 2-Nitro-benzylchlorid durch Kalilauge (HALLER, *C. r.* **113**, 57; *B.* **24** Ref., 733). — Feine Nadeln. F: 104—105°. Schwerer löslich als die vorhergehende Verbindung. $[\alpha]_D$: + 68,37° (in Toluol; ½ Gramm-Mol in 1 l Lösung).

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_8O_3$.

1. ***1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)-carbonsäure-(4)*** (von THIELE, SCHNEIDER Benzocycloheptadienoncarbonsäure genannt) $C_{12}H_8O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH=C(CO_2H) \\ CH=CH\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus dem 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)-dicarbonsäure-(4.6)-diäthylester (S. 879) durch 5-stdg. Kochen mit Natronlauge (THIELE, SCHNEIDER, *A.* **369**, 297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°; zersetzt sich bei höherer Temperatur.

2. ***α-Naphthoylameisensäure, α-Naphthylglyoxylsäure*** $C_{12}H_8O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man stellt aus Naphthalin und Oxalsäure-äthylester-chlorid mittels $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff den Äthylester (s. u.) der α-Naphthylglyoxylsäure dar und verseift diesen durch Kochen mit Natronlauge (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 301). Das Nitril (S. 746) entsteht beim Erwärmen von α-Naphthoylchlorid mit Mercuricyanid auf dem Wasserbade (BOESSNECK, *B.* **15**, 3065); man verseift das Nitril durch Eisessig-Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zum Amid (B., *B.* **15**, 3066) und dieses durch Kochen mit verd. Salzsäure zur Säure (B., *B.* **16**, 640). Beim Behandeln einer verd. wäßr. Lösung von Methyl-α-naphthyl-keton in der Kälte mit $KMnO_4$ (CLAUS, FEIST, *B.* **19**, 3180). — Nadeln. F: 107—108° (Zers.) (R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in CS_2 und Petroläther (B., *B.* **16**, 640). — Wird durch $KMnO_4$ zu α-Naphthoesäure oxydiert (C., F.). Wird von Natriumamalgam in schwach alkal. Lösung zu α-Naphthylglykolsäure (S. 338) reduziert (B., *B.* **16**, 640). Gibt beim Erhitzen mit HI und rotem Phosphor auf 160° α-Naphthylessigsäure (Bd. IX, S. 666) (B., *B.* **16**, 641). — Schüttelt man die Lösung der α-Naphthylglyoxylsäure in thiophenhaltigem Benzol mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Masse braunrot, später braun; fügt man alsdann Wasser hinzu, so färbt sich die Benzolschicht karmoisinrot (B., *B.* **16**, 640). — $AgC_{12}H_7O_3$. Amorpher Niederschlag (B., *B.* **15**, 3066). — $Ca(C_{12}H_7O_3)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krusten. Leicht löslich in Wasser (C., F.). — $Ba(C_{12}H_7O_3)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz (C., F.).

Oxim $C_{12}H_9O_3N = C_{10}H_7\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man löst α-Naphthylglyoxylsäure in Natronlauge und gibt salzsaures Hydroxylamin hinzu (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 302). — F: 193° bis 195° (Zers.). — Gibt bei der Destillation im Vakuum unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd α-Naphthylcyanid.

Äthylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Äthylester der β-Naphthylglyoxylsäure aus Naphthalin und Oxalsäure-äthylester-chlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von $AlCl_3$; man trennt die beiden Isomeren durch Kochen der alkoh. Lösung ihres Gemisches mit Pikrinsäure; beim Erkalten scheidet sich das Pikrat des α-Isomeren aus (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 301). — Flüssig. Kp_{23}: 213—215°. D^0: 1,19. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{14}H_{12}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 77°.

---

[1]) Bezifferung des Camphers in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

Amid $C_{12}H_9O_2N = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. S. 745 im Artikel α-Naphthylglyoxylsäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (BOESSNECK, *B.* **15**, 3066).

Nitril, α-Naphthoylcyanid $C_{12}H_7ON = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CN$. *Darst.* Man digeriert α-Naphthoylchlorid mit etwas mehr als der theoretischen Menge $Hg(CN)_2$ 10 Stdn. lang im Wasserbade, gibt dann Wasser hinzu und schüttelt mit Äther aus (BOESSNECK, *B.* **15**, 3065). Das erhaltene Cyanid wird im Vakuum destilliert (B., *B.* **16**, 640). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 101° (B., *B.* **15**, 3065). Kp_{35}: 230° (B., *B.* **16**, 640). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser, leichter mit Natronlauge in HCN und α-Naphthoesäure (B., *B.* **15**, 3065). Mit NH_3 entsteht α-Naphthamid, mit HCl + Eisessig in der Kälte α-Naphthylglyoxylsäure-amid (s. o.), mit Anilin α-Naphthanilid (B., *B.* **15**, 3065).

3. ***β-Naphthoylameisensäure, β-Naphthylglyoxylsäure*** $C_{12}H_8O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. beim Äthylester der α-Naphthylglyoxylsäure. — Flüssig (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 304). — Wurde nicht in reinem Zustande erhalten.

4. ***8¹-Oxo-8-methyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Formyl-naphthoesäure-(1), Naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(8), Naphthalaldehydsäure*** hezw. ***Oxynaphthalid*** $C_{12}H_8O_3$, s. nebenst. Formel. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von 10 g Acenaphthenchinon (Bd. VII, S. 744) mit 60 ccm 33%iger Kalilauge his auf 140—150° (GRAEBE, GFELLER, *A.* **276**, 13).

$C_{10}H_6(CHO)(CO_2H)$ hezw. $C_{10}H_6<{CH(OH) \atop CO}>O$

— Blättchen (aus 45%igem Alkohol). Schmilzt hei raschem Erhitzen hei 167—168° (Zers.); etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (GR., GF.). — Wird von Oxydationsmitteln wie Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Kaliumdichromat und Eisessig oder Schwefelsäure zu Naphthalsäure hezw. deren Anhydrid oxydiert (GR., GF.). Gibt in alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und ½ Mol.-Gew. Soda in wäßr. Lösung ein Reaktionsprodukt, das unter Wasserahspaltung in die Verhindung $C_{10}H_6<{CH:N \atop CO\cdot O}$ (Syst. No. 4282) ühergeht (GR., GF.). Liefert in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin die Verhindung $C_{12}H_{10}O_3N_2$ [Nadeln (aus Alkohol); F: 214°] (GR., GF.). Geht schon beim Kochen in stark alkal. Lösung in Naphthalsäure üher (ZINK, *M.* **22**, 987). Erwärmt man Naphthalaldehydsäure mit Aceton und Natronlauge auf 40° und säuert die erhaltene Lösung an, so erhält man das Acetonyl-naphthalid $C_{10}H_6<{CH-CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \atop CO}>O$ (Syst. No. 2482) (ZINK, *M.* **22**, 815); analoge Verbindungen entstehen mit Methyl-butyl-keton (Z., *M.* **23**, 840), Pinakolin (WIECHOWSKI, *M.* **26**, 758), Acetophenon (Z., *M.* **22**, 814), Methyl-m-tolyl-keton, Acenaphthenon (W.). Naphthalaldehydsäure giht mit Essigsäureanhydrid bei 180° Acetoxy-naphthalid $C_{10}H_6<{CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \atop CO}>O$ (Syst. No. 2513) (GR., GF.). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol eine Verhindung $C_{24}H_{20}ON_4$ [Nadeln (aus Alkohol); F: 213°] (GR., GF.). — $AgC_{12}H_7O_3$ (Z., *M.* **22**, 989). — $Ca(C_{12}H_7O_3)_2$ (GR., GF.).

Naphthalaldehydsäure-methylester $C_{13}H_{10}O_3 = OHC\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen der ahsolut-methylalkoholischen Lösung der Naphthalaldehydsäure mit trocknem SO_2 oder HCl (ZINK, *M.* **22**, 988). Durch Einw. von CH_3I auf die methylalkoholische Lösung des Silbersalzes der Naphthalaldehydsäure (Z.). Aus dem mittels Thionylchlorids bereiteten Chlorid der Naphthalaldehydsäure durch Methylalkohol (MEYER, *M.* **22**, 990 Anm.). — Krystalle von rhomhischem Hahitus. F: 105°; ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (Z.). — Wird durch einstündiges Kochen mit Wasser nicht verseift (Z.). Reagiert mit salzsaurem Hydroxylamin hei gewöhnlicher Temperatur in alkoh. Lösung nicht (Z.). Liefert hei der Oximierung in alkal. Lösung hei gewöhnlicher Temp. die Verhindung $C_{10}H_6<{CH=N \atop CO-O}$ (Syst. No. 4282) (Z.). Liefert bei der Einw. von KCN in alkoh. Lösung Naphthalsäure; KCN wirkt also wie freies Alkali (Z.).

2. β-Oxo-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure, β-Naphthoylessigsäure $C_{13}H_{10}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-[Naphthoyl-(2)]-acetessigsäure-äthylester (S. 830) heim Erhitzen mit verd. Ammoniak (WEIZMANN, FALKNER, *Soc.* **89**, 124). — Krystalle (aus Alkohol). F: 34°. Schwer löslich in Alkali.

3. 1-Methyl-4-phenyl-2-äthylon-cyclobutadien-(1.3)-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C \lt \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ C(CO \cdot CH_3) \end{matrix} \gt C \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 1-Methyl-5-phenyl-2-äthylon-cyclopenten-(5)-dion-(3.4) (Bd. VII, S. 870) in Alkali und fällt mit verd. Säure (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1391). — Prismen (aus Wasser). F: 212°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Beim Lösen in H_2SO_4 entsteht Methyl-acetyl-benzoylen-cyclobutadien (Bd. VII, S. 769). — $AgC_{14}H_{11}O_3$. Weißer krystallinischer Niederschlag.

4. Säure $C_{16}H_{16}O_3$ aus Reten s. Bd. V, S. 684.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_3$.

1. ***a-Oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzoyl-benzoesäure, Benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Phthalsäureanhydrid und Benzol mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] **14**, 446; v. PECHMANN, *B.* **13**, 1612; vgl. auch HELLER, *Z. Ang.* **19**, 670; HEL., SCHÜLKE, *B.* **41**, 3631). Das zugehörige Äthylamid (S. 750) entsteht, wenn man N-Äthyl-phthalimid mit Phenylmagnesiumbromid in Äther unter Eiskühlung umsetzt und das Reaktionsprodukt durch Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt; man erhält aus dem Äthylamid die 2-Benzoyl-benzoesäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160—170° (SACHS, LUDWIG, *B.* **37**, 388). Bei der Oxydation von o-Benzyl-toluol mit Chromsäuregemisch (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* **6**, 907; **7**, 982); vgl. dazu den Artikel 4-Benzoyl-benzoesäure (S. 753). Durch Oxydation von Phenyl-o-tolyl-keton (Bd. VII, S. 439) mit Chromsäuregemisch (BEHR, VAN DORP, *B.* **7**, 17). Durch Oxydation von α-Phenyl-naphthalin (Bd. V, S. 687) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 1199) oder mit CrO_3 in Eisessig (MICHAEL, BUCHER, *Am.* **20**, 111). Man oxydiert Methronol (Bd. V, S. 652) (H. ERDMANN, *A.* **227**, 253) oder 1.2-Dibenzyl-benzol (Bd. V, S. 710) (ZINCKE, *B.* **9**, 32) mit Chromsäuregemisch. Bei der Oxydation von 9-Phenyl-fluoren (Bd. V, S. 720) mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* **11**, 838; vgl. HANRIOT, SAINT-PIERRE, *Bl.* [3] **1**, 776). Aus ms-Phenyl-chrysofluoren (Bd. V, S. 736) und Natriumdichromat in siedendem Eisessig, neben der Verbindung $C_{23}H_{14}O_3$ (Bd. V, S. 736) (ULLMANN, MURAWIEWA-WINOGRADOWA, *B.* **38**, 2216). Bei der Oxydation des Anhydrids der 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 2486) mit Chromsäure (STOBBE, *B.* **40**, 3380). — *Darst.* Man trägt allmählich 150 g $AlCl_3$ in die heiße Lösung von 100 g Phthalsäureanhydrid in $^1/_2$ l Benzol ein und erwärmt schließlich etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbade; nach dem Erkalten gießt man sehr vorsichtig in 400 ccm Wasser und gibt dann 100 ccm Salzsäure hinzu (GRAEBE, ULL., *A.* **291**, 9). — Krystallisiert aus Wasser oder stark verd. Alkohol in Prismen mit 1 Mol. H_2O (PLASCUDA, *B.* **7**, 987). Triklin pinakoidal (BODEWIG, *Z. Kr.* **3**, 383; *J.* **1879**, 727; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 126). Verliert das Krystallwasser bei 100° (PLA., *B.* **7**, 987), 110° (HEM.). Krystallisiert wasserfrei aus Xylol (v. PECH., *B.* **13**, 1613; KUNCKELL, KNIGGE, *B.* **39**, 194). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 85—87° (PLA., *B.* **7**, 987), 93—94° (HEM.; MÖHLAU, BERGER; KU., KNI.), 94° (MICHAEL, BECKER), krystallwasserfrei bei 127° (HEM.). 2-Benzoyl-benzoesäure ist in heißem Wasser viel leichter löslich als 4-Benzoyl-benzoesäure (PLA., ZI., *B.* **6**, 907). Elektrische Leitfähigkeit: FLASCHNER, *M.* **28**, 1237. — 2-Benzoyl-benzoesäure geht beim Erhitzen größtenteils in Anthrachinon über (ULL., *A.* **291**, 24). Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Anthracen (GRESLY, *A.* **234**, 238). Beim Erhitzen von 2-Benzoyl-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr tritt entweder Verkohlung ein oder es erfolgt Reduktion, gleichzeitig aber auch Kondensation zu Anthracen (ULL.). Beim Erwärmen von 2-Benzoyl-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor im offenen Gefäß können je nach der Konzentration entstehen 9.10-Dihydro-anthracen (Bd. V, S. 641), Anthracen, Anthrachinon (Bd. VII, S. 781), 2-Benzyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 676) und das Dilacton $C_6H_4 \lt \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ CO \end{matrix} \gt O \quad O \lt \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ CO \end{matrix} \gt C_6H_4$ (Syst. No. 2776) (ULL.). 2-Benzoyl-benzoesäure gibt bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure (ROTERING, *J.* **1875**, 596) oder mit Zink und Eisessig (ULL.) Phenylphthalid $C_6H_4 \lt \begin{matrix} CH(C_6H_5) \\ CO \end{matrix} \gt O$ (Syst. No. 2467). Wird von Natriumamalgam erst in die als solche nicht isolierbare α-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) und dann in 2-Benzyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 676) übergeführt (Ro., *J.* **1875**, 598; Ro., ZINCKE, *B.* **9**, 631). Liefert beim Erhitzen mit Wasser und 2 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr auf 120° die bei 156° schmelzende x-Brom-[2-benzoyl-benzoesäure] (S. 751), mit 3 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr bei 180° neben der Monobrom

verbindung die x.x-Dibrom-[2-benzoyl-benzoesäure] (S. 751) und eine x.x.x.x-Tetrabrom-benzoesäure (Bd. IX, S. 362) (KU., KNI.). 2-Benzoyl-benzoesäure gibt beim Nitrieren in Schwefelsäuremonohydrat mit Salpeterschwefelsäure zunächst bei 15—20°, dann bei 50° 2-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (S. 752) (Basler Chem. Fabr. D. R. P. 148110; *Frdl.* 7, 193; RAINER, *M.* **29**, 178); dieselbe Säure entsteht beim Nitrieren von wasserfreier 2-Benzoyl-benzoesäure mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) unter Eiskühlung (LANG, *M.* **26**, 972; RAINER, *M.* **29**, 177). 2-Benzoyl-benzoesäure liefert beim Kochen mit stark alkalischer Hydroxylaminlösung das Anhydrid ihres Oxims $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5):N}{CO\text{———}O}$ (Syst. No. 4283) (THORPE, *B.* **26**, 1262, 1795; HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* **11**, 747). Gibt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol Phenyl-phthalazon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)=N}{CO\text{———}NH}$ (Syst. No. 3572) (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 151). Liefert mit PCl_5 in CS_2 das normale Chlorid der 2-Benzoyl-benzoesäure (S. 749), mit Thionylchlorid das Pseudochlorid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl(C_6H_5)}{CO}>O$ (Syst. No. 2467) (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 54; H. MEYER, *M.* **25**, 1181; **28**, 1235)[1]. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (PERKIN, *Soc.* **59**, 1012) oder mit P_2O_5 auf 180—200° (BEHR, VAN DORP, *B.* 7, 578) Anthrachinon. Beim Erhitzen von 2-Benzoyl-benzoesäure mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht 3.3-Diphenyl-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)_2}{CO}>O$ (Syst. No. 2471) (v. PECH., *B.* **14**, 1865). Liefert je nach den Bedingungen zwei verschiedene Methylester, denen die Formeln $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (s. u.) und $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ (Syst. No. 2514) zukommen (H. MEYER, *M.* **25**, 475, 1177; **28**, 1235 vgl. HAL., GU., *C. r.* **129**, 1213; *Bl.* [3] **25**, 54). Gibt beim Erhitzen mit Phenol und $SnCl_4$ auf 115—120° 3-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2518) (v. PECH., *B.* **13**, 1613); liefert beim Erhitzen mit Resorcin bei 195—200° 3-Phenyl-3-[2.4-dioxy-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2539), mit Pyrogallol 3-Phenyl-3-[2.3.4- oder 3.4.5-trioxy-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2560) (v. PECH., *B.* **14**, 1860, 1864). Gibt mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade Essigsäure-[2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid (S. 749) (v. PECH., *B.* **14**, 1865; GRAEBE, *B.* **33**, 2027). Liefert beim Kochen mit Anilin das Pseudoanilid der 2-Benzoyl-benzoesäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(OH)}{CO}>N\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(NH\cdot C_6H_5)}{CO}>O$ (Syst. No. 1652) und eine Verbindung $C_{40}H_{28}O_3N_2$ (Syst. No. 1652) (H. ME., *M.* **28**, 1214). Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in Benzol entsteht symm. Diphenylharnstoff und [2-Benzoyl-benzoesäure]-anhydrid (S. 749) (HAL., GU., *Bl.* [3] **25**, 55). 2-Benzoyl-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit p-Anisidin das Pseudoanisidid der 2-Benzoyl-benzoesäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(OH)}{CO}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{CO}>O$ (Syst. No. 1849) (H. ME., TURNAU, *M.* **30**, 481).

$Cu(C_{14}H_9O_3)_2 + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol) (PLASCUDA, *B.* 7, 987). — $AgC_{14}H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser) (PLA.). — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol (PLA.). — $Ba(C_{14}H_9O_3)_2$. Undeutliche Warzen (aus Alkohol) (PLA.). — $Zn(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag. Schmilzt unter heißem Wasser (PLA.).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1234[2]. — Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phthalsäuredimethylester (GUYOT, CATEL, *Bl.* [3] **35**, 555). Aus 2-Benzoyl-benzoesäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 54). Aus 2-Benzoyl-benzoesäure und Methylalkohol in konz. Schwefelsäure (H. MEYER, *M.* **25**, 477). Aus dem Silbersalz der 2-Benzoyl-benzoesäure und Methyljodid (HA., GU., *Bl.* [3] **25**, 54). Aus dem Natriumsalz der 2-Benzoyl-benzoesäure und Dimethylsulfat (H. ME., *M.* **25**, 476). Aus 2-Benzoyl-benzoesäure in Alkohol oder Äther und Diazomethan (H. ME., *M.* **25**, 1193). Aus dem Anhydrid der 2-Benzoyl-benzoesäure (S. 749) durch Einw. von Natriummethylat (HA., GU., *Bl.* [3] **25**, 54). Durch Zersetzung des normalen 2-Benzoyl-benzoesäure-chlorids (S. 749) mit Methylalkohol (HA., GU., *C. r.* **129**, 1213; *Bl.* [3] **25**, 54). — Tafeln. Monoklin prismatisch (BIER, *M.* **25**, 479; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 127). F: 52° (PLASCUDA, *B.* 7, 987). Kp: 350—352° (H. ME., *M.* **25**, 480). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird erst nach mehreren Stunden gelb (Unterschied vom Pseudomethylester der 2-Benzoyl-benzoesäure) (H. ME., *M.* **25**,

---

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von MARTIN, *Am. Soc.* **38**, 1142.

[2]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 69, und von v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 586, 588, 598.

482). — Liefert beim Kochen mit Zink und 90%iger Essigsäure 3-Phenyl-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CO}>O$ (Syst. No. 2467) (H. ME., *M.* **25**, 1186). Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak 2-Benzoyl-benzoesäure-amid (s. u.) (H. ME., *M.* **25**, 1183). Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin Diphenyl-phthalazon $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)=N}{CO\text{———}N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3572) (H. ME., *M.* **25**, 1186). Läßt sich durch einen großen Überschuß von Phenylmagnesiumbromid in 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-phthalan $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(C_6H_5)}{C(C_6H_5)_2}>O$ (Syst. No. 2395) überführen; bei der Einw. von geringeren Mengen Phenylmagnesiumbromid entsteht 3.3-Diphenyl-phthalid neben wenig 1.2-Dibenzoyl-benzol (Bd. VII, S. 828) (GU., CA., *C. r.* **140**, 255; *Bl.* [3] **35**, 554).

Pseudomethylester, 3-Methoxy-3-phenyl-phthalid $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2514.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]. Säulen. F: 58°; leicht löslich in Alkohol und Äther (PLASCUDA, *B.* **7**, 987).

Essigsäure-[2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ oder **3-Acetoxy-3-phenyl-phthalid** $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)}{CO}>O$. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2027. — *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. 2-Benzoyl-benzoesäure mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (v. PECHMANN, *B.* **14**, 1856). — Große, kochsalzähnliche Krystalle. F: 112° (v. P.). Zerfällt bei 200° in Essigsäureanhydrid und [2-Benzoyl-benzoesäure]-anhydrid (v. P.). Unlöslich in Alkalien; wird durch längeres Kochen mit Alkalien in Benzoylbenzoesäure und Essigsäure gespalten (v. P.). Liefert beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid 3.3-Diphenyl-phthalid $C_{20}H_{14}O_2$ (v. P.).

[2-Benzoyl-benzoesäure]-anhydrid, [Benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{28}H_{18}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO)_2O$. *B.* Beim Erhitzen der 2-Benzoyl-benzoesäure mit Phenylisocyanat in Benzol oder Toluol (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 55). Bei der Destillation von Essigsäure-[2-benzoyl-benzoesäure]-anhydrid (s. o.) (v. PECHMANN, *B.* **14**, 1866). — Prismen (aus Alkohol). F: 140° (H., G.).

2-Benzoyl-benzoesäure-chlorid, Benzophenon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{14}H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$ [2]. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1235. — *B.* Aus 2-Benzoyl-benzoesäure und PCl_5 in Schwefelkohlenstoff (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 54). — Prismen. Schmilzt gegen 70° (H., G.). Wird bei 130° noch nicht verändert; bei höherer Temperatur tritt Chlorwasserstoffentwicklung ein; bei 330—350° destilliert Anthrachinon über (H. ME., *M.* **25**, 1184). Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak bei 0° 2-Benzoylbenzoesäure-amid (s. u.) neben einem Nitril (?) (H. ME., *M.* **25**, 1183). Gibt mit Anilin das normale Anilid der 2-Benzoyl-benzoesäure $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1652) (H. ME., *M.* **28**, 1226, 1235).

Pseudochlorid der 2-Benzoyl-benzoesäure, 3-Chlor-3-phenyl-phthalid $C_{14}H_9O_2Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl(C_6H_5)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2467.

2-Benzoyl-benzoesäure-amid, Benzophenon-carbonsäure-(2)-amid bezw. **1-Oxy-3-oxo-1-phenyl-isoindoldihydrid, 3-Oxy-3-phenyl-phthalimidin** $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(OH)}{CO}>NH$. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der 2-Benzoyl-benzoesäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° (GRAEBE, ULLMANN, *A.* **291**, 11). Aus dem normalen Methylester der 2-Benzoyl-benzoesäure (S. 748) durch konz. wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (H. MEYER, *M.* **25**, 1183). Aus dem Pseudomethylester der 2-Benzoyl-benzoesäure (3-Methoxy-3-phenyl-phthalid) durch konz. wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (H. M.). Aus dem normalen Chlorid der 2-Benzoyl-benzoesäure (s. o.) durch konz. wäßr. Ammoniak bei 0° (H. M.). Aus dem normalen Chlorid der 2-Benzoyl-benzoesäure und Ammoniak in Benzol (GR., U.; vgl. HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **25**, 53). Aus dem Pseudochlorid der 2-Benzoyl-benzoesäure (3-Chlor-3-phenyl-phthalid) durch konz. wäßr. Ammoniak bei 0° (H. M.). Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phthalimid (BÉIS, *C. r.* **139**, 62). — Nadeln (aus Toluol). *F:* 165° (korr.) (GR.,

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 69, 78, und von v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 599.

[2]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von MARTIN, *Am. Soc.* **38**, 1142.

U.), 160° (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, kaum in kaltem Wasser (GR., U.). — Mit NaBrO entsteht 2-Amino-benzophenon (Syst. No. 1873) (GR., U.).

2-Benzoyl-benzoesäure-äthylamid, Benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylamid bezw. **1-Oxy-3-oxo-2-äthyl-1-phenyl-isoindoldihydrid, 3-Oxy-2-äthyl-3-phenyl-phthalimidin** $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5)(OH)}{CO}>N\cdot C_2H_5$. *B.* s. im Artikel 2-Benzoyl-benzoesäure S. 747. — Nadeln (aus verd. Aceton oder Alkohol). F: 166—167°; meist leicht löslich (SACHS, LUDWIG, *B.* **37**, 388). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160—170° 2-Benzoyl-benzoe-säure (S., L.). — $C_{16}H_{15}O_2N + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: ca. 189° (Zers.) (S., L.).

4-Chlor-2-benzoyl-benzoesäure, 5-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$[1]. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 15 g $AlCl_3$ in ein kochendes Gemisch aus 5 g [4-Chlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und 50 g Benzol (RÉE, *A.* **233**, 239). — Krystalle (aus Benzol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in CS_2, kaum in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787).

2-[4-Chlor-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Chlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Chlorbenzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (Höchster Farbw., D. R. P. 75288; *Frdl.* **3**, 260). — Krystalle (aus Benzol oder Essigsäure). F: 147—148°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in siedendem Benzol, kaltem Alkohol und Äther. — Geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure in 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) über.

3.6-Dichlor-2-benzoyl-benzoesäure, 3.6-Dichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 55 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 35 g [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und 150 g Benzol (LE ROYER, *A.* **238**, 356; vgl. dazu VILLIGER, *B.* **42**, 3533). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 159°; verharzt leicht; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (LE R.).

Äthylester $C_{16}H_{12}O_3Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der 3.6-Dichlor-2-benzoyl-benzoesäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (GRAEBE, *B.* **33**, 2027). Aus dem Silbersalz der 3.6-Dichlor-2-benzoyl-benzoesäure und Äthyljodid (GR.). — F: 85°.

3.4.6- oder 3.5.6-Trichlor-2-benzoyl-benzoesäure, 3.5.6- oder 3.4.6-Trichlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_7O_3Cl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6HCl_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen von 1 Tl. [3.4.6-Trichlor-phthalsäure]-anhydrid mit $1^1/_2$ Tln. $AlCl_3$ in 6—8 Tln. Benzol (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* **34**, 2112). — Krystalle (aus Chloroform). F: 177°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. — Liefert beim kurzen Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° 1.2.4-Trichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_6O_3Cl_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $1^1/_2$ Tln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Tl. Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 5—6 Tln. Benzol (KIRCHER, *A.* **238**, 338). — Darstellung aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Benzol und $AlCl_3$: H. MEYER, *M.* **25**, 1189. — Nadeln (aus Benzol). F: 200° (K.), 207—208° (Bloc MAQUENNE) (TÉTRY, *Bl.* [3] **27**, 184). Nicht sublimierbar (K.). Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, wenig löslich in kaltem Benzol, äußerst leicht in Alkohol und Essigester (K.). — Wird von HI und rotem Phosphor bei 180—190° zu 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 676) reduziert, bei 215—220° zu 1.2.3.4-Tetrachlor-anthracen (Bd. V, S. 664) (K.). Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 140—150° das Pseudochlorid der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure $C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl(C_6H_5)}{CO}>O$ (Syst. No. 2476) (K.; H. MEYER, *M.* **25**, 1190; **28**, 1236; EGERER, H. M., *M.* **34** [1913], 71) und 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[α.α-dichlor-benzyl]-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 676) (TÉ.). Gibt mit Thionylchlorid das Pseudochlorid der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure (H. M.; E., H. M.). Mit konz. Schwefelsäure oder P_2O_5 entsteht 1.2.3.4-Tetrachlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 789) (K.). Liefert beim Schmelzen mit NaOH Benzoesäure (K.). — $NaC_{14}H_5O_3Cl_4 + 4H_2O$. Blättchen. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 1,7 Tle. Salz; sehr schwer löslich in alkal. Flüssigkeiten (K.). — $KC_{14}H_5O_3Cl_4 + 1^1/_2 H_2O$ (K.). — $Cu(C_{14}H_5O_3Cl_4)_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Fast unlöslich in Wasser (K.). — $Cu(C_{14}H_5O_3Cl_4)_2 + CuO$. Hellblaue Nädelchen (K.).

Methylester $C_{15}H_8O_3Cl_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1236; EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 69. — *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure und Dimethylsulfat (H. MEYER, *M.* **25**, 1190). Aus dem

[1]) So formuliert auf Grund der Arbeit von EGERER, H. MEYER (*M.* **34**, 76, 83, 87), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

Silbersalz der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure und CH_3I (KIRCHER, *A.* **238**, 341; H. M., *M.* **25**, 1193). Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure und Diazomethan in äther. oder alkoh. Lösung (H. M., *M.* **25**, 1193). — Nadeln (aus 90%igem Methylalkohol). F: 92° (K.; H. M., *M.* **25**, 1190).

Pseudomethylester, 4.5.6.7-Tetrachlor-3-methoxy-3-phenyl-phthalid $C_{15}H_8O_3Cl_4 = C_6Cl_4<\frac{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2514.

Äthylester $C_{16}H_{10}O_3Cl_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure (GRAEBE, *B.* **33**, 2027). Durch Erwärmen des Kaliumsalzes der entsprechenden Säure mit Äthyljodid auf 140° (KIRCHER, *A.* **238**, 341). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90° (K.).

Chlorid $C_{14}H_5O_2Cl_5$. Die ursprünglich als $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot COCl$ aufgefaßte Verbindung ist nach H. MEYER (Privatmitteilung) als Pseudochlorid der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-benzoyl-benzoesäure $C_6Cl_4<\frac{CCl(C_6H_5)}{CO}>O$ (s. Syst. No. 2467) zu formulieren.

3 oder 6-Brom-2-benzoyl-benzoesäure, 6 oder 3-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$ [1]). *B.* Wurde erhalten beim Erwärmen einer Lösung von roher 3-Brom-phthalsäure (Bd. IX, S. 821) in Benzol mit Aluminiumchlorid (v. PECHMANN, *B.* **12**, 2126). — Krystalle (aus Alkohol). F: 219—221°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° 1-Brom-anthrachinon (Bd. VII, S. 789).

x-Brom-[2-benzoyl-benzoesäure], x-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_3Br = O:C_{13}H_8Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Benzoyl-benzoesäure mit 16 g Brom und 10 g Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (KUNCKELL, KNIGGE, *B.* **39**, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, Xylol, Äther, Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure Brom-tetranitro-[2-benzoyl-benzoesäure] (S. 752).

x.x-Dibrom-[2-benzoyl-benzoesäure], x.x-Dibrom-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_3Br_2 = O:C_{13}H_7Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben wenig Brom-[2-benzoyl-benzoesäure] und viel x.x.x.x-Tetrabrom-benzoesäure, durch 5-stdg. Erhitzen von 15 g 2-Benzoyl-benzoesäure mit 32 g Brom und 15 g Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° (KUNCKELL, KNIGGE, *B.* **39**, 195). — Nadeln (aus Benzol). F: 194°. Leicht löslich in Eisessig, Äther, Alkohol, schwer in Benzol.

5-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure, 4-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid, Benzol und $AlCl_3$ auf dem Wasserbade, neben 4-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure (RAINER, *M.* **29**, 178, 431). — Quadratische oder rechteckige Blättchen mit 1 Mol. Methylalkohol (aus Methylalkohol), Nadeln (aus Wasser); F: 212°; schwer löslich in Wasser, kaltem Methylalkohol und Äther (R., *M.* **29**, 432). — Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 2-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) (R., *M.* **29**, 436). — $AgC_{14}H_8O_5N$. Krystalle (aus Wasser) (R., *M.* **29**, 433).

Methylester $C_{15}H_{11}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 69. — *B.* Aus 5-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure im Wasserbade (RAINER, *M.* **29**, 434). Aus dem Silbersalz der 5-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure mit CH_3I (R.). — Sechsseitige Prismen (aus Methylalkohol). F: 123,5—124°; löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe (R.).

Pseudomethylester, 6-Nitro-3-methoxy-3-phenyl-phthalid $C_{15}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_3<\frac{C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)}{O}>CO$ s. Syst. No. 2514.

4-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure, 5-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid, Benzol und $AlCl_3$ (RAINER, *M.* **29**, 178), neben 5-Nitro-2-benzoyl-benzoesäure (R., *M.* **29**, 431). Aus 2-Nitro-9-phenyl-fluoren (Bd. V, S. 722) in Eisessig durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (KLIEGL, *B.* **38**, 294). — Schwach gelbe Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 161,5—162° (K.), 164—165° (korr.) (R., *M.* **29**, 179). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aceton, weniger in Äther, schwer in Benzol, sehr wenig in Wasser (K.). — Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in 2-Nitro-anthrachinon

---

[1]) Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von STEPHENS (*Am. Soc.* **43**, 1953) war die hier beschriebene Säure wahrscheinlich nicht ganz reine 6-Brom-2-benzoyl-benzoesäure.

(Bd. VII, S. 792) über (K.). Die ammoniakalische Lösung liefert beim Erhitzen mit Ferrosulfat 4-Amino-2-benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1916) (K.).

Methylester $C_{15}H_{11}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-2-benzoylbenzoesäure und Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung (KLIEGL, *B.* **38**, 295). — Schwach gelbliche Prismen (aus Methylalkohol und Äther). F: 104,5°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Methylalkohol und Äther.

2-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. RAINER, *M.* **29**, 180. — *B.* Aus 2-Benzoyl-benzoesäure in Schwefelsäuremonohydrat durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure zuerst bei 15—20°, dann bei 50° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *Frdl.* **7**, 193; vgl. R.). Man trägt 10 g wasserfreie 2-Benzoyl-benzoesäure langsam unter Eiskühlung in konz. Salpetersäure (D: 1,52) ein (LANG, *M.* **26**, 972; R.). — Schwach gelbe Prismen (aus Methylalkohol), Krystalle (aus Essigsäure). F: 183—184° (L.), 186—187° (korr.) (R.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Methylalkohol und heißem Wasser (L.). — Gibt mit Thionylchlorid ein bei 127—129° sich zersetzendes Chlorid (L.).

Methylester $C_{15}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1236; EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 69. — *B.* Aus 2-[3-Nitrobenzoyl]-benzoesäure, Methylalkohol und wenig konz. Schwefelsäure im Wasserbad (LANG, *M.* **26**, 973). — Fast weiße Prismen (aus Propylalkohol). F: 105° (L.), 98—99° (RAINER, *M.* **29**, 178). Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, sehr wenig in Wasser und Propylalkohol (L.).

2-[4-Chlor-3-nitro-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Chlor-3'-nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_5NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[4-Chlor-benzoyl]-benzoesäure (S. 750) durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *Frdl.* **7**, 192; *C.* **1904** I, 328). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202—204°.

x.x-Dinitro-[2-benzoyl-benzoesäure]-methylester, x.x-Dinitro-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{15}H_{10}O_7N_2 = O{:}C_{13}H_7(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Benzoylbenzoesäure-methylester (S. 748) und Salpetersäure (D: 1,52) in einer Kältemischung (LANG, *M.* **26**, 975). — Weiße Blättchen (aus Äther + Alkohol). F: 136° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, ziemlich schwer in kaltem Äther, unlöslich in Wasser.

x-Brom-x.x.x.x-tetranitro-[2-benzoyl-benzoesäure], x-Brom-x.x.x.x-tetranitrobenzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_5O_{11}N_4Br = O{:}C_{13}H_4Br(NO_2)_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch 15—20 Minuten langes Erwärmen der x-Brom-[2-benzoyl-benzoesäure] (S. 751) mit der 5—10-fachen Menge rauchender Salpetersäure (KUNCKELL, KNIGGE, *B.* **39**, 195). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Äther, Alkohol; leicht löslich in Natronlauge.

2. ***a-Oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(3), 3-Benzoyl-benzoesäure, Benzophenon-carbonsäure-(3)*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben Isophthalophenon (Bd. VII, S. 829) durch Behandeln eines Gemisches von Isophthalsäuredichlorid und Benzol mit $AlCl_3$, Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Lösen in Natronlauge (ADOR, *B.* **13**, 320). Durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 180—200° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (DOEBNER, *A.* **210**, 278). Durch Erwärmen eines Gemenges von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureäthylester mit $ZnCl_2$ und Verseifen des Produkts mit verd. Natronlauge (SENFF, *A.* **220**, 250). Durch Oxydation von m-Benzyltoluol (Bd. V, S. 607) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, neben Phenyl-m-tolyl-keton (Bd. VII, S. 440) (S., *A.* **220**, 237; vgl. ROTERING, *J.* **1875**, 595). Bei der Oxydation von Phenyl-m-tolyl-keton mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (S., *A.* **220**, 252; vgl. R.). Man läßt auf m-Benzyl-toluol bei 120—130° Bromdampf einwirken und oxydiert das rohe Bromierungsprodukt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (S., *A.* **220**, 239). Bei der Oxydation von Diphenylmethan-carbonsäure-(3) (Bd. IX, S. 676) oder Diphenylcarbinolcarbonsäure-(3) (S. 346) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (S., *A.* **220**, 238). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 160° (D.), 161° (A.), 162° (R.). Sublimiert in Blättchen (S.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Äther (D.; S.), etwas schwerer in Benzol und Toluol (S.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser Diphenylcarbinol-carbonsäure-(3) (S., *A.* **220**, 238). Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol und CO_2, beim Schmelzen mit KOH Benzoesäure (D.). — $AgC_{14}H_9O_3$. Blättchen. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Ammoniak (A.). — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2 H_2O$. Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $Ba(C_{14}H_9O_3)_2 + 2 H_2O$. Blätter (A.). — $Ba(C_{14}H_9O_3)_2 + 3 H_2O$. Krystallpulver (S.). — $Ba(C_{14}H_9O_3)_2 + 4 H_2O$. Blättchen (S.).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Benzoyl-benzoesäure mit Methyljodid auf dem Wasserbad (SENFF, *A.* **220**, 241). — Prismen (aus Alkohol). F: 62°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol.

3. *a-Oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(4), 4-Benzoyl-benzoesäure, Benzophenon-carbonsäure-(4)* $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht ein Gemisch von 10 Tln. rohem Benzyltoluol (Gemisch von o- und p-Benzyl-toluol; vgl. PLASCUDA, ZINCKE, *B.* **6**, 906), 60 Tln. $K_2Cr_2O_7$, 90 Tln. H_2SO_4 und 270 Tln. Wasser 2—3 Tage (Z., *A.* **161**, 98); neben 4-Benzoyl-benzoesäure entstehen 2-Benzoyl-benzoesäure, Phenyl-p-tolyl-keton und andere Produkte (P., Z., *B.* **6**, 907, 908; vgl. SENFF, *A.* **220**, 249). Man behandelt das Gemisch der Reaktionsprodukte mit Natronlauge und fällt aus der alkal. Lösung die Säuren mit Salzsäure; das hierbei erhaltene Säuregemisch löst man in NH_3 und fällt mit $BaCl_2$ das Bariumsalz der 4-Benzoyl-benzoesäure; gelöst bleibt das Bariumsalz der 2-Benzoyl-benzoesäure (P., Z., *B.* **6**, 907); die 2-Benzoyl-benzoesäure befreit man von den letzten Spuren der 4-Säure dadurch, daß man die Calciumsalze mit absol. Alkohol kocht, wobei nur das Salz der 2-Säure in Lösung geht (PLASCUDA, *B.* **7**, 987; ROTERING, *J.* **1875**, 595). Man oxydiert Phenyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 440) (ZINCKE, *A.* **161**, 109; KOLLARITS, MERZ, *B.* **6**, 540; RADZISZEWSKI, *B.* **6**, 811; vgl. PLASCUDA, ZINCKE, *B.* **6**, 908), Diphenylmethan-carbonsäure-(4) (Bd. IX, S. 677), Diphenylcarbinol-carbonsäure-(4) (S. 346) (Z., *A.* **161**, 104), 4-Phenyl-benzophenon (Bd. VII, S. 521) (GOLDSCHMIEDT, *M.* **2**, 438) oder 1.4-Dibenzyl-benzol (Bd. V, S. 711) (Z., *B.* **9**, 32) mit Chromsäuremischung. In geringer Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung von Terephthalophenon (Bd. VII, S. 829) aus Terephthalylchlorid (Bd. IX, S. 844), Benzol und $AlCl_3$ (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 147). Siehe auch das Nitril. — *Darst.* Aus Phenyl-p-tolyl-keton durch 4%ige Permanganatlösung im Wasserbade (H. MEYER, *M.* **28**, 1224). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus verd. Essigsäure). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *J.* **1879**, 726; *Z. Kr.* **3**, 383; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 128). F: 194° (Z.). Sublimiert in Blättchen (Z.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol, Toluol, Chloroform und verd. Essigsäure, sehr schwer in kaltem Wasser (Z.). — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in wäßr.-alkoh. Lösung Diphenylcarbinol-carbonsäure-(4) (Z., *A.* **161**, 102). Gibt beim Kochen mit Anilin nur das Anilinsalz der 4-Benzoyl-benzoesäure (H. M.). — $AgC_{14}H_9O_3$. Nadeln (aus Wasser) (Z.). — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Bariumsalz (Z.). — $Ba(C_{14}H_9O_3)_2 + 2C_{14}H_{10}O_3$. Weißer Niederschlag (G.). — $Ba(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, unlöslich in absol. Alkohol (Z.).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen. F: 107°; in Alkohol und Äther schwerer löslich als der Methylester der 2-Benzoyl-benzoesäure (PLASCUDA, *B.* **7**, 988).

Äthylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Tafeln. F: 52° (PL.).

Chlorid $C_{14}H_9O_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Benzoyl-benzoesäure und Thionylchlorid (H. MEYER, *M.* **28**, 1225). — Krystalle.

Nitril, 4-Cyan-benzophenon $C_{14}H_9ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon (Syst. No. 1873) durch Austausch von NH_2 gegen CN nach dem SANDMEYERschen Verfahren (AHRENS, *B.* **20**, 2957). — Warzen (aus ganz verd. Alkohol). F: 107—108°. — Wird von alkoh. Kali in NH_3 und 4-Benzoyl-benzoesäure zerlegt. Verbindet sich mit einem Molekül Hydroxylamin.

Oxim des Nitrils, 4-Cyan-benzophenon-oxim $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Bei zweitägigem Kochen einer alkoh. Lösung des 4-Benzoyl-benzoesäure-nitrils mit viel überschüssigem salzsauren Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natron (AHRENS, *B.* **20**, 2957). — Blättchen (aus Wasser). F: 176°.

4-[2-Nitro-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3-p-Tolyl-anthranil $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_4\cdot CH_3)\\N\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 4199) oder von [2-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 442) mit Chromsäure in Eisessig (KLIEGL, *B.* **41**, 1849). — Schuppen (aus Alkohol). F: 235,5—236°. In der Wärme leicht löslich in Aceton, mäßig leicht in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, sehr wenig in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

4-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. [3-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 442), gelöst in wenig warmem Eisessig, mit 2 Mol.-Gew. CrO_3, gelöst in Eisessig (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 316). — Schuppen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 242°. Fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig. — $KC_{14}H_8O_5N$ (im Vakuum getrocknet). Leicht lösliche Nadeln. — $Ba(C_{14}H_8O_5N)_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_{14}H_8O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 4-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure und PCl_5 (LI., LE., *A.* **286**, 317). — Krusten (aus Benzol). F: 94°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig.

Amid $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure-chlorid und konz. Ammoniak (LI., LE., *A.* **286**, 318). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 204°.

4-[4-Nitro-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Nitro-benzophenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 443) durch Oxydation mittels CrO_3 in Eisessig (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 330). — Nadeln. F: 255°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in Benzol und Ligroin, leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig. — $NaC_{14}H_8O_5N$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_{14}H_8O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 4-[4-Nitro-benzoyl]-benzoesäure und PCl_5 (LI., S., *A.* **286**, 331). — Krystalle (aus CS_2). F: 124°.

3-Nitro-4-[4-nitro-benzoyl]-benzoesäure, 2.4'-Dinitro-benzophenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_8O_7N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von [4-Nitro-phenyl]-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-keton (Bd. VII, S. 443) mit CrO_3 und Essigsäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* **7**, 984). — Blättchen (aus Wasser). F: 211—212°.

x.x-Dinitro-[4-benzoyl-benzoesäure], x.x-Dinitro-benzophenon-carbonsäure-(4) $C_{14}H_8O_7N_2 = O\!:\!C_{13}H_7(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Auflösen von 4-Benzoyl-benzoesäure in Salpeterschwefelsäure (PLASCUDA, *B.* **7**, 988). — Blättchen (aus Wasser). F: 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. — $Ca(C_{14}H_7O_7N_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{14}H_7O_7N_2)_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

4. ***a-Oxo-p-diphenylylessigsäure, 4-Phenyl-benzoylameisensäure, p-Diphenylylglyoxylsäure, p-Xenylglyoxylsäure*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (s. u.) (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 810). — Krystalle (aus Benzol). F: 170° (Zers.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert durch Abspaltung der Carboxylgruppe 4-Phenyl-benzaldehyd (Bd. VII, S. 430).

Äthylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthoxalylchlorid (Bd. II, S. 541) auf Diphenyl (Bd. V, S. 576) in Gegenwart von $AlCl_3$ (R., *Bl.* [3] **17**, 809). — Blättchen (aus Leichtbenzin). F: 39°. Kp_9: 232°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***β-Oxo-a.β-diphenyl-propionsäure, Phenyl-benzoyl-essigsäure, Desoxybenzoin-ms-carbonsäure***[1] $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Oxim, β-Oximino-a.β-diphenyl-propionsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Desoxybenzoin-ms-carbonsäure-amid (s. u.) beim Kochen mit alkoh. Hydroxylaminlösung (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 316). — Krystalle. F: 138—139°. Ziemlich löslich in den gebräuchlichen Mitteln. — $AgC_{15}H_{12}O_3N$. Gelatinöse Masse. In der Hitze zersetzlich.

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 200° getrocknetes Natriumäthylat wird mit einer äther. Lösung von Desoxybenzoin auf 200° erhitzt und das erhaltene trockne Salz erst mit absol. Äther, dann mit stark überschüssigem Chlorameisensäuremethylester übergossen (RATTNER, *B.* **21**, 1321). — Flüssig. — Zersetzt sich beim Destillieren unter Abspaltung von Stilben. Kaltes, alkoholisches Kali spaltet unter Bildung von Desoxybenzoin, Benzoin und Benzhydrol.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoin-ms-carbonsäure-amid (s. u.) durch Alkohol und HCl (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 318). — Prismen. F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Erleidet durch siedende Alkalien tiefgehende Zersetzung.

Amid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus ms-Cyan-desoxybenzoin (S. 755) durch konz. Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ Vol. rauchender Schwefelsäure bei 120° (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 314). Aus β-Imino-a.β-diphenyl-propionsäure-nitril (S. 755) beim Stehen mit kalter konz. Schwefelsäure (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173° (W., SCH.); 178° (A., I., TH.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser (W., SCH.). — Beim Kochen mit Alkalien tritt tiefgehende Zersetzung ein (W., SCH.).

[1]) Bezifferung des Desoxybenzoins in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

Nitril, ms-Cyan-desoxybenzoin $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von Benzylcyanid mit Benzoesäureäthylester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 116; WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 308). Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Benzylcyanid mit Benzonitril in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 592; vgl. W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 324). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 87—90° (v. M.; W., SCH.), 90° (A., I., TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Petroläther und Ligroin (W., SCH.). — Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, von denen es nach kurzer Zeit in Benzoesäure und Benzylcyanid gespalten wird (W., SCH.). Konzentrierte Schwefelsäure verseift bei 120° zum entsprechenden Amid (S. 754); konz. Salzsäure spaltet bei 150° in Desoxybenzoin und CO_2 (W., SCH.). Verdünnte, kochende Säuren spalten dagegen in Benzoesäure und Phenylessigsäure (W., SCH.). — Die verdünnte ammoniakalische Lösung gibt mit $BaCl_2$ einen undeutlich krystallinischen Niederschlag, mit $HgCl_2$ einen krystallinischen Niederschlag, mit $FeCl_3$ einen hellbraunen Niederschlag (W., SCH.).

Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$ [vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3)(C_6H_5)\cdot CN$]. *B.* Beim Kochen von ms-Cyan-desoxybenzoin mit Essigsäureanhydrid (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 314 Anm.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99°.

β-Imino-α.β-diphenyl-propionsäure-nitril bezw. β-Amino-α.β-diphenyl-acrylsäure-nitril $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):C(C_6H_5)\cdot CN$, **„Benzophenacetodinitril"**. *B.* Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Benzylcyanid mit Benzonitril in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 592; vgl. WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 323). Bei der Einw. von Ammoniakgas auf ms-Cyan-desoxybenzoin bei 160—170° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 116; W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 320). — Blättchen (aus Alkohol). F: 146° (v. M.). — Durch Erwärmen mit Salzsäure wird ms-Cyan-desoxybenzoin regeneriert, mit Alkalien tritt Zersetzung ein (W., SCH.). Liefert mit kalter konz. Schwefelsäure Desoxybenzoin-ms-carbonsäure-amid (A., I., TH.).

Oxim der 4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure $C_{15}H_{12}O_3NCl = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 1½-stdg. Kochen des entsprechenden Amids in 70%ig. alkoh. Lösung mit wäßrig-salzsaurer Hydroxylaminlösung (VON WALTHER, HIRSCHBERG, *J. pr.* [2] **67**, 385). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 153°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien. Schwer löslich in kalter Sodalösung und in kaltem Ammoniak, durch Säuren fällbar.

4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure-methylester $C_{16}H_{13}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung des 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoins mit Chlorwasserstoff (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 387). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176°.

4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure-äthylester $C_{17}H_{15}O_3Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem entsprechenden Methylester. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91° (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 387). — Liefert beim Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin das Phenylhydrazon der 4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure (v. W., H.).

4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure-amid $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Auf Zusatz von Wasser zu der durch Erwärmen von 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin mit konz. Schwefelsäure hergestellten Lösung (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 384). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Äther, löslich in Wasser. Unlöslich in NH_3. — Liefert mit NaOH schon in der Kälte unter NH_3-Entwicklung Benzoesäure und 4-Chlor-phenylessigsäure.

4'-Chlor-desoxybenzoin-ms-carbonsäure-nitril, 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin $C_{15}H_{10}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Bei ¾-stdg. Erhitzen von 8 g 4-Chlor-benzylcyanid mit 8 g wasserfreiem Benzoesäureester unter Zusatz von 8 g völlig trocknem, feingepulvertem Natriumäthylat (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 378). — Stäbchen (aus wenig Alkohol). F: 92°. Löslich in Eisessig, Ligroin, Benzol. Löslich in Na_2CO_3. — Zerfällt mit NH_3 oder Natronlauge in 4-Chlor-benzylcyanid und Benzoesäure. Liefert bei 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 150° CO_2, NH_4Cl, 4-Chlor-phenylessigsäure und 4'-Chlor-desoxybenzoin.

β-Imino-β-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-propionsäure-nitril bezw. β-Amino-β-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-acrylsäure-nitril $C_{15}H_{11}N_2Cl = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):C(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Bei etwa 20 Minuten langem Überleiten von trocknem NH_3 über auf 160—170° erhitztes 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 388). — Nädelchen (aus wenig absol. Alkohol). F: 174°.

β-Oximino-β-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-propionsäure-nitril, 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin-oxim $C_{15}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_4Cl)\cdot CN$. *B.* Bei ½-stdg.

Erhitzen von in 70%igem Alkohol gelöstem 4'-Chlor-ms-cyan-desoxybenzoin mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 381). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 168°. Löslich in Na_2CO_3, sehr wenig löslich in NH_3, unlöslich in Säuren. — Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure im Einschlußrohr entsteht unter Abspaltung von NH_4Cl 3-Phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-isoxazolon-(5) (O:N = 1:2) (Syst. No. 4283).

2. ***2-Phenacetyl-benzoesäure, Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)***[1] $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Benzal-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(:CH\cdot C_6H_5)\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2468) mit mäßig konz. Kalilauge (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1018). — Prismen mit 1 H_2O (aus heißem Wasser); verliert beim Erhitzen auf 50° oder beim Stehen über Schwefelsäure das Krystallwasser und wird dann halbflüssig; schmilzt bei 74—75°; sehr leicht löslich in Alkohol (GA., M., *B.* **11**, 1019). — Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu Benzilcarbonsäure-(2) (S. 830) oxydiert (GRAEBE, JUILLARD, *B.* **21**, 2003). Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 190° zu Dibenzyl-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 679) reduziert (GA., M. *B.* **11**, 1019). Durch Reduktion mit Natriumamalgam und nachfolgendes Ansäuern wird 3-Benzyl-phthalid (Syst. No. 2467) erhalten (GA., M., *B.* **11**, 1020). Beim Kochen mit Ammoniak wird Benzalphthalimidin $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(:CH\cdot C_6H_5)\\CO\end{smallmatrix}>NH$ (Syst. No. 3188) gebildet (GA., M., *B.* **11**, 1682). Liefert mit Hydrazin Benzylphthalazon $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_2\cdot C_6H_5):N\\CO-NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3572) (GA., NEUMANN, *B.* **26**, 712). — $AgC_{15}H_{11}O_3$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag (GA., M., *B.* **11**, 1019).

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) (NATHANSON, *B.* **26**, 2578). — Krystalle (aus Alkohol). — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht wenig $\alpha.\gamma$-Diketo-β-phenyl-hydrinden.

Amid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erwärmen von 3-Benzal-phthalid (Syst. No. 2468) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (GABRIEL, *B.* **18**, 2434). — Nadeln. F: 165—166° (GA.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und in kochendem Wasser (GA.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Benzylphthalimidin (Syst. No. 3187) (GA., GIEBE, *B.* **29**, 2525). Löst sich in siedendem Eisessig oder in konz. Schwefelsäure unter Bildung von Benzalphthalimidin (Syst. No. 3188) (GA.). Bei 12-stdg. Stehenlassen einer mit Chlor gesättigten Lösung des Amids in Eisessig entsteht ms.ms-Dichlor-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (s. u.) (GA., STELZNER, *B.* **29**, 2744). Brom, in $CHCl_3$ gelöst, erzeugt [α-Brom-benzal]-phthalimidin (GA.). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf das Amid in Benzol werden [α-Nitro-benzal]-phthalimidin (Syst. No. 3188) und ms-Nitro-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (S. 757) erhalten (GA.). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen NH_3, Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) und Benzalphthalimidin (GA.).

Äthylamid $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Benzal-phthalid (Syst. No. 2468) und alkoh. Äthylamin bei 100° (GABRIEL, *B.* **18**, 1258, 2435). — Krystalldrusen (aus Benzol + Ligroin). F: 139—140°; leicht löslich in Benzol, löst sich in heißer (aber nicht in kalter) Kalilauge oder heißem Barytwasser und wird daraus durch CO_2 gefällt (G., *B.* **18**, 1258, 1259). — Geht durch Aufkochen mit Eisessig in N-Äthyl-benzalphthalimidin (Syst. No. 3188) über (G., *B.* **18**, 2435). Liefert mit Hydroxylamin bei 170° die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_2\cdot C_6H_5):N\\CO-O\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4283) (G., *B.* **18**, 1259).

3.6 (?)-Dichlor-2-phenacetyl-benzoesäure, 3.6 (?)-Dichlor-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_3Cl_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4.7 (?)-Dichlor-3-benzal-phthalid (Syst. No. 2468) mit Alkali (GABRIEL, HENDESS, *B.* **20**, 2871). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 117°.

ms.ms-Dichlor-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die erkaltete Lösung von 1 Tl. der Verbindung $(C_{15}H_{11}N)_2$ (?) (s. bei Benzylphthalimidin, Syst. No. 3187) in 15 Tln. heißem Eisessig, bis die Lösung hellgelbbraun geworden ist (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2743). Bei 12-stdg. Stehen der mit Chlor gesättigten Lösung von 3 g Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (s. o.) in 15 g Eisessig (G., ST.). — Prismen (aus Eisessig). F: 197° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkohol und Essigester. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht

[1]) Bezifferung des Desoxybenzoins in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

Benzylphthalimidin. Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) und Eisessig auf 140° entsteht Benzil-carbonsäure-(2) (S. 830). Zerfällt beim Kochen mit 10%-iger Kalilauge in NH_3, Benzoesäure, Benzaldehyd und Phthalsäure. Beim Erwärmen mit n-Kalilauge bis auf 60° entsteht die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}>NH\ \ HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3596). Mit 33%iger Kalilauge entsteht unterhalb 50° 1.4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3141).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-phenacetyl-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-desoxybenzoin-carbonsäure-(2) $C_{15}H_8O_3Cl_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.5.6.7-Tetrachlor-3-benzal-phthalid (Syst. No. 2468) beim Behandeln mit Natronlauge (GABRIEL, HENDESS, *B.* **20**, 2871). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 175°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $Ba(C_{15}H_7O_3Cl_4)_2$. Nadeln.

α'-Nitro-α-imino-dibenzyl-carbonsäure-(2) bezw. **α'-Nitro-α-amino-stilben-carbonsäure-(2)** $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NO_2):C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von [α-Nitro-benzal]-phthalimidin (Syst. No. 3188) mit verd. Natronlauge (GABRIEL, *B.* **18**, 2440). — Schwefelgelbe Kryställchen. Schmilzt bei 147—150° unter Aufschäumen. — Wird durch Acetylchlorid oder salpetrige Säure in [α-Nitro-benzal]-phthalimidin zurückverwandelt. — $AgC_{15}H_{11}O_4N_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 + 7H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NO_2):C(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der α'-Nitro-α-imino-dibenzyl-carbonsäure-(2) (s. o.) und C_2H_5I (GABRIEL, *B.* **18**, 2441). — Schwefelgelbe Krystallkörner (aus Alkohol). F: 154—155°. — Hinterläßt bei weiterem Erhitzen [α-Nitro-benzal]-phthalimidin (Syst. No. 3188).

ms-Nitro-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. **1-Oxy-3-oxo-1-[α-nitro-benzyl]-isoindoldihydrid, 3-Oxy-3-[α-nitro-benzyl]-phthalimidin** $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)(CH(NO_2)\cdot C_6H_5)}{CO}>NH$. *B.* Entsteht neben [α-Nitro-benzal]-phthalimidin (Syst. No. 3188) beim Sättigen eines Gemisches aus 1 Tl. Benzalphthalimidin und 15 Tln. Benzol mit salpetriger Säure oder mit NO_2; man verdunstet das Benzol bei 30—40° und kocht den Rückstand mit Benzol, hierbei löst sich [α-Nitro-benzal]-phthalimidin, während 3-Oxy-3-[α-nitro-benzyl]-phthalimidin ungelöst bleibt (GABRIEL, *B.* **18**, 1261, 2439). Entsteht leichter aus Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (S. 756) und salpetriger Säure (G., *B.* **18**, 2439). — Krystallpulver. Färbt sich bei 85° langsam gelb; löst sich leicht in Alkohol (G., *B.* **18**, 1261). — Wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Phthalimid und Phenylnitromethan gespalten (G., *B.* **18**, 2443). Acetylchlorid erzeugt [α-Nitro-benzal]-phthalimidin (G., *B.* **18**, 2443).

3. ***2-Phenacyl-benzoesäure, Desoxybenzoin-carbonsäure-(2')***[1] $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 10 g Homophthalsäure-anhydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-O}{CH_2\cdot CO}$ (Syst. No. 2479) mit 100 g Benzol und 12 g $AlCl_3$ (GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 377). Entsteht neben 2-Oxy-2-phenyl-hydrindon-(1) (?) (Bd. VIII, S. 494) beim Schütteln einer äther. Lösung von 2-Phenyl-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 484) mit Natronlauge (v. MILLER, ROHDE, *B.* **25**, 2101). Aus 3-Phenyl-isocumarin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C\cdot C_6H_5}{CO\cdot O}$ (Syst. No. 2468) beim Kochen mit Alkali (GABRIEL, *B.* **18**, 2446). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei ca. 140° (GA.) und schmilzt bei 162—163° (GA.), bei 169—170° (v. M., R.). — Wird durch Natriumamalgam in α'-Oxy-dibenzyl-carbonsäure-(2) (S. 347) übergeführt (GA.). Liefert mit NH_3 1-Oxy-3-phenyl-isochinolin (Syst. No. 3118) (GA.). Liefert mit Hydroxylamin das Oximanhydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(C_6H_5):N}{CO\text{———}O}$ (Syst. No. 4283) (GA.). Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat und Alkohol entsteht das Hydrazonanhydrid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{——}C\cdot C_6H_5}{CO\cdot NH\cdot N}$ (Syst. No. 3572), in stark alkal. Lösung dagegen das Azin $[HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N-]_2$ (s. u.) (WÖLBLING, *B.* **38**, 3846). — $AgC_{15}H_{11}O_3$ (GA.).

Azin der Desoxybenzoin-carbonsäure-(2') $C_{30}H_{24}O_4N_2 = [HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):N-]_2$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen einer stark alkal. Lösung der Desoxybenzoin-carbonsäure-(2') mit Hydrazinhydrat auf 100° (WÖLBLING, *B.* **38**, 3851). — Citronengelbe

[1]) Bezifferung des Desoxybenzoins in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

Nädelchen (aus sehr viel Alkohol). Schmilzt bei 226° unter Aufblähen. Unlöslich in Benzol, Ligroin, Aceton, Essigester. Löslich in NH_3. — $Ag_2C_{30}H_{22}O_4N_2$. Lichtbeständige Flocken. Schmilzt bei 109°, zersetzt sich bei 130°. In heißem Wasser löslich unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Desoxybenzoin-carbonsäure-(2')-methylamid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Bei 9-stdg. Erhitzen von 10 g 3-Phenyl-isocumarin $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot C_6H_5\\ CO\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 2468) mit 10 g wäßr., 33%igem Methylamin und 20 ccm Alkohol auf 100° (GABRIEL, *B.* **20**, 2866). — Nadeln (aus Benzol). F: 143—144°. — Zerfällt bei 200° in Methylamin und 3-Phenyl-isocumarin.

4. ***4 oder 6-Benzoyl-m-toluylsäure***[1] $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ (s. auch No. 5).

4 oder 6-[3-Nitro-benzoyl]-m-toluylsäure $C_{15}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3'-Nitro-2.4-dimethyl-benzophenon mit CrO_3 in Eisessig oder mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung, neben einer isomeren Säure vom Schmelzpunkt 152—153° (s. u.), die beim Umkrystallisieren des Gemisches aus verd. Alkohol zunächst gelöst bleibt (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 336). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich in Äther, Benzol und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, CS_2 und Tetrachlorkohlenstoff. — $AgC_{15}H_{10}O_5N$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{15}H_{10}O_5N)_2$ (bei 140°). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_{15}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem durch Behandlung der 4 oder 6-[3-Nitro-benzoyl]-m-toluylsäure mit PCl_5 erhaltenen öligen Säurechlorid durch Digerieren mit Ammoniak (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 339). — Gelblichbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 226°.

5. ***6 oder 4-Benzoyl-m-toluylsäure***[1] $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ (s. auch No. 4).

6 oder 4-[3-Nitro-benzoyl]-m-toluylsäure $C_{15}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei 4 oder 6-[3-Nitro-benzoyl]-m-toluylsäure. — Krystalle. F: 152—153° (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 336).

6. ***2 oder 3-Benzoyl-p-toluylsäure***[2] $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$.

2 oder 3-[3-Nitro-benzoyl]-p-toluylsäure $C_{15}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3'-Nitro-2.5-dimethyl-benzophenon (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 342). — Nadeln. F: 189°. — $AgC_{15}H_{10}O_5N$. Drusen. — $Ba(C_{15}H_{10}O_5N)_2$ (bei 110°).

7. ***a-Oxo-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-m-Toluyl-benzoesäure, 3'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (s. auch No. 8).

2-[4-Chlor-x-brom-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Chlor-x'-brom-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_3ClBr = CH_3\cdot C_6H_2ClBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von x'-Brom-4'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1417) mit PCl_5 entsteht das ölige Chlorid der 4'-Chlor-x'-brom-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), das mit Wasser in HCl und 4'-Chlor-x'-brom-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) zerfällt (FRAUDE, *A.* **202**, 162). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 208—210°. Löst sich leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig.

8. ***Derivat einer Methylbenzophenoncarbonsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, ***von welchem es ungewiß ist, ob es von 2'-Methyl- oder von 3'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) abzuleiten ist.*** (Vgl. auch No. 7.)

5'-Chlor-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) oder 6'-Chlor-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_3Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 50 g Phthalsäureanhydrid, 100 g $AlCl_3$ und 200 g 4-Chlor-toluol bei 75° (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3634). — Nadeln (aus Benzol). F: 164—165°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, in warmem Chloroform, warmem Äther, schwer in Ligroin. — Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf dem Wasserbade entsteht 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon. Bei der Einw. von Permanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbade entsteht die entsprechende Chlorbenzophenondicarbonsäure (S. 882). Bei der Alkalischmelze spaltet sich 4-Chlor-toluol ab.

[1] Bezifferung der m-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.
[2] Bezifferung der p-Toluylsäure s. Bd. IX, S. 483.

9. ***a-Oxo-4-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-p-Toluyl-benzoesäure, 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* [2] **35**, 505; *A. ch.* [6] **14**, 447; LIMPRICHT, *A.* **299**, 300; HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3632). — *Darst.* Man gibt zu einem Gemisch von 50 g Phthalsäureanhydrid und 200 g Toluol 100 g $AlCl_3$, rührt die Reaktionsmasse bei gewöhnlicher Temperatur 10 Stdn. lang durch, gibt dann zu dem Reaktionsprodukt allmählich Wasser hinzu, treibt überschüssiges Toluol durch Wasserdampf ab, gießt die wäßr. Schicht ab, behandelt den Rückstand mit Sodalösung in der Wärme, entfernt die ausgeschiedene Tonerde und fällt durch Salzsäure in der Hitze die freie Methylbenzophenoncarbonsäure aus (H., SCH., *B.* 41, 3632). — Prismen mit 1 H_2O (aus Toluol + Alkohol), wasserfreie Nadeln (aus siedendem Toluol) (F., C.). Krystallisiert (als Hydrat?; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 95, 131) triklin pinakoidal (F., C.). Verliert oberhalb 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 146° (F., C.); schmilzt wasserfrei bei 139—140° (L., *A.* **299**, 303). Nicht unzersetzt destillierbar (F., C.). Verhalten beim Erhitzen auf 260° und darüber: LIMPRICHT, WIEGAND, *A.* **311**, 184. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol, Äther, Aceton und in kochendem Toluol (F., C.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung auf dem Wasserbade entsteht Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') (S. 882) (Höchster Farbw., D. R. P. 80407; *Frdl.* **4**, 335; L., *A.* **309**, 98). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak wird je nach der Dauer der Einw. 3-p-Tolyl-phthalid $C_6H_4 \langle {CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \atop CO} \rangle O$ (Syst. No. 2467) oder 2-p-Tolubenzyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 681) erhalten (L., *A.* **299**, 305; *A.* **314**, 251; vgl. GRESLY, *A.* **234**, 235). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub 2-Methyl-anthracen (Bd. V, S. 674) (GR., *A.* **234**, 238). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (GR.; ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 4; L., W.) oder mit 9 Tln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf dem Wasserbade (H., SCH.) entsteht 2-Methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 809). Das Natriumsalz zerfällt beim Schmelzen mit 5—6 Tln. Kali in Benzoesäure und p-Toluylsäure (F., C.). Beim Erhitzen mit Kalk entsteht Phenyl-p-tolyl-keton (L., *A.* **299**, 305). — $NaC_{15}H_{11}O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol (F., C.). — $Cu(C_{15}H_{11}O_3)_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus Alkohol) (F., C.). — $Ba(C_{15}H_{11}O_3)_2 + 4H_2O$. Schwer lösliche Nadeln (F., C.). — $Cd(C_{15}H_{11}O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (F., C.).

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1236; EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 69. — *B.* Aus 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **299**, 306; H. MEYER, *M.* **25**, 1187). Aus dem Kaliumsalz der 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und Dimethylsulfat (H. M., *M.* **25**, 1187). Aus 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und Diazomethan in Alkohol oder Äther (H. M., *M.* **25**, 1193). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 53° (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* [2] **35**, 507), 61° (unscharf) (H. M.), 66° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (L.). Siedet unter teilweiser Zersetzung (F., C.). Färbt konz. Schwefelsäure schwach gelblich (H. M.).

Pseudomethylester, 3-Methoxy-3-p-tolyl-phthalid $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_4 \langle {C(C_6H_4 \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \atop CO} \rangle O$ s. Syst. No. 2514.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Tafeln. F: 68—69° (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* [2] **35**, 507).

Essigsäure-[2-p-toluyl-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ oder **3-Acetoxy-3-p-tolyl-phthalid** $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_4 \langle {C(C_6H_4 \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \atop CO} \rangle O$. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2027. — *B.* Entwässerte 2-p-Toluyl-benzoesäure wird mit dem doppelten Gewicht Acetanhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade digeriert, worauf man mit Alkohol vermischt und der Verdunstung überläßt (LIMPRICHT, *A.* **299**, 308). — Krystalle. F: 102°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, CCl_4, CS_2 und Benzol, sehr wenig in Petroläther (L.). — Die Lösung in Benzol gibt mit $AlCl_3$ 3-Phenyl-3-p-tolyl-phthalid (L.).

2-p-Toluyl-benzoesäure-chlorid, 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{15}H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und PCl_5 in CS_2-Lösung bei gelindem Erwärmen (GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 969; LIMPRICHT, WIEGAND, *A.* **311**, 188). — Bernsteingelbes Öl. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung; aus der Lösung fällt Wasser 2-Methyl-anthrachinon (L., W.). Beim Erhitzen unter vermindertem Drucke entstehen durch Salzsäureabspaltung hochmolekulare Verbindungen (L., W.). Läßt sich durch Behandlung mit Toluol und $AlCl_3$ in 3.3-Di-p-tolyl-phthalid (Syst. No. 2471) überführen (G.).

2-p-Toluyl-benzoesäure-amid, 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-amid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in die benzolische Lösung des 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-chlorids (S. 759) (KIPPENBERG, *B.* **30**, 1132). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 175—176°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, in Äther und Eisessig, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin.

2-[3-Chlor-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Chlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_3Cl = CH_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid, 2-Chlor-toluol und Aluminiumchlorid (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 205218; *C.* **1909** I, 603; HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3636). — Prismen (aus Alkohol, Eisessig oder Benzol). F: 173° (Ges. f. chem. Ind.), 182—183° (H., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, warmem Eisessig, schwer in Äther, kaum löslich in Ligroin (H., SCH.). In konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich (H., SCH.) — Die wäßr. Lösung ihres Alkalisalzes gibt bei Einw. von $KMnO_4$ auf dem Wasserbade 3'-Chlor-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') (S. 883) (H., SCH.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 110—135° entstehen 3-Chlor-2-methyl- und 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Ges. f. chem. Ind.).

3.6-Dichlor-2-p-toluyl-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_3Cl_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Wurde erhalten durch Erwärmen von (unreinem) Anhydrid der 3.6-Dichlor-phthalsäure (Syst. No. 2479) mit Toluol und $AlCl_3$ (LE ROYER, *A.* **238**, 357; vgl. dazu VILLIGER, *B.* **42**, 3533). — F: 156°.

x.x-Dibrom-[2-p-toluyl-benzoesäure], x.x-Dibrom-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_3Br_2 = O:C_{14}H_9Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und 4 At.-Gew. Brom in Eisessig (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 205218; *C.* **1909** I, 603). — Krystalle (aus Benzol). F: 134—135°. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 120—125° entsteht x.x-Dibrom-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 811).

2-[3-Nitro-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_5N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Getrocknete 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) wird in kleinen Portionen in kalte Salpetersäure (D: 1,52) eingetragen, die Lösung 24 Stdn. stehen gelassen und mit Wasser gefällt (LIMPRICHT, *A.* **299**, 309). — Krystalle mit 1 H_2O. F: 205°; leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton und Essigester, sehr wenig in Äther, CS_2 und CCl_4 (L., *A.* **299**, 309). — Wird von alkal. Permanganatlösung zu 3'-Nitro-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') (S. 883) oxydiert (L., *A.* **299**, 310; **309**, 113). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 3'-Amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) (L., *A.* **299**, 310). Die Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub führt zu 3-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-phthalid $C_6H_4\langle{CH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3 \atop CO}\rangle O$ (Syst. No. 2643) bezw. 3'-Amino-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) (L., *A.* **299**, 310). Beim Schmelzen mit Kali wird Benzoesäure abgespalten (L., *A.* **299**, 310). — $Ba(C_{15}H_{10}O_5N)_2 + H_2O$. In Wasser schwer lösliche Krystalle; verliert oberhalb 100° das Krystallwasser (L., *A.* **299**, 311).

Äthylester $C_{17}H_{15}O_5N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-chlorid (s. u.) durch Erwärmen mit Alkohol (LIMPRICHT, *A.* **299**, 311). — Prismen (aus Alkohol). F: 122°.

Essigsäure-[2-(3-nitro-4-methyl-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3'-nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{17}H_{13}O_6N = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 8-stdg. Erwärmen der 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid neben [3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid (L., *A.* **299**, 312). — Krystalle. F: 145—146°; bei 200° erfolgt Spaltung in Acetanhydrid und [3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid.

[2-(3-Nitro-4-methyl-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, [3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid $C_{30}H_{20}O_9N_2 = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO]_2O$. *B.* Neben Essigsäure-[3'-nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid (s. o.), durch 8-stdg. Erwärmen von 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid (L., *A.* **299**, 312, 313). Entsteht auch durch Erhitzen des Essigsäure-[3'-nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrids auf 200° (L., *A.* **299**, 313). — Nadeln (aus Toluol oder heißem Alkohol). F: 203°. — Liefert, mit alkoholischem Kali gekocht, 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2).

2-[3-Nitro-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure-chlorid, 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{15}H_{10}O_4NCl = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 10 g getrockneter 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) in Äther mit 8,5% PCl_5 (L., *A.* **299**, 311). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 142°. An der Luft beständig.

2-[3-Nitro-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure-amid, 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-amid $C_{15}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid (S. 760) durch Digerieren mit konz. Ammoniak (L., *A.* **299**, 312). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heißem Alkohol und Benzol. Zersetzt sich bei 200°.

3.5.x-Trinitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_9O_9N_3 = CH_3\cdot C_{13}H_5(:O)(NO_2)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **299**, 314; **314**, 247; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; *C.* **1909** I, 475). — Prismen. F: 215° (L.), 217—218,5° (B. A. u. S.). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißen organischen Lösungsmitteln (B. A. u. S.). — $Ba(C_{15}H_8O_9N_3)_2 + 3H_2O$. Prismen (L.).

10. ***4 oder 5-Benzoyl-o-toluylsäure***[1]) $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$.

4 oder 5-[3-Nitro-benzoyl]-o-toluylsäure $C_{15}H_{11}O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 3'-Nitro-3.4-dimethyl-benzophenon (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 340). — Kryställchen. F: 191°. — $AgC_{15}H_{10}O_5N$. Kleine Warzen. — $Ba(C_{15}H_{10}O_5N)_2$ (bei 135°). Schwer lösliche Nädelchen.

11. ***α-Oxo-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(4), 4-p-Toluyl-benzoesäure, 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4.4'-Dimethyl-benzophenon und Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4') bei der Oxydation von Di-p-tolyl-methan mit Dichromat und Schwefelsäure (WEILER, *B.* **7**, 1184). Neben 4.4'-Dimethyl-benzophenon bei der Oxydation von α.α-Di-p-tolyl-äthan mit Chromat + Schwefelsäure (O. FISCHER, *B.* **7**, 1195). Bei der Oxydation von β.β-Dichlor-α.α-di-p-tolyl-äthylen mit Chromsäure in Eisessig (LANGE, ZUFALL, *A.* **271**, 9). Neben Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4') bei der Oxydation von 4.4'-Dimethyl-benzophenon mittels CrO_3 in Eisessiglösung (ADOR, CRAFTS, *B.* **10**, 2175; LIMPRICHT, CLAUSS, *A.* **312**, 92). — Nadeln (aus Methylalkohol oder Aceton). F: 222° (W.; F.), 224—225° (LA., Z.), 228° (A., CR.; LI., CL.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, schwer in $CHCl_3$ und Benzol (W.). — Wird durch Zinkstaub und überschüssiges Ammoniak am Rückflußkühler zu α-Oxy-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(4) (S. 349) reduziert (LI., CL.). — $KC_{15}H_{11}O_3$. Nadeln (W.). — $AgC_{15}H_{11}O_3$ (A., CR.). — $Ba(C_{15}H_{11}O_3)_2$ (bei 135°). Nadeln (aus heißem Wasser) (LI., CL.).

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4) mit Methylalkohol und wenig Salzsäure (LIMPRICHT, CLAUSS, *A.* **312**, 93). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 126°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Chlorid $C_{15}H_{11}O_2Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4) in CS_2 mit PCl_5 (L., CL., *A.* **312**, 94). — Krystalldrusen (aus Toluol + Petroläther). F: 110°. Ist im Vakuum teilweise sublimierbar.

Amid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4) und konz. Ammoniak (L., CL., *A.* **312**, 94). — Prismen (aus Alkohol). F: 196°.

12. ***8³-Oxo-8-butenyl-naphthalin-carbonsäure-(1), γ-Oxo-α-[8-carboxy-naphthyl-(1)]-α-butylen, 8-[γ-Oxo-α-butenyl]-naphthoesäure-(1)*** $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetonyl-naphthalid $C_{10}H_6<\begin{matrix}CH-CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\ CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2482) durch Überführung in das Kaliumsalz und Umsetzung desselben mit C_2H_5I (ZINK, *M.* **22**, 820). — Rötlichgelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_3$.

1. ***β-Oxo-α.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α.γ-diphenyl-buttersäure, α.γ-Diphenyl-acetessigsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

---

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

Methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt die methylalkoholische Lösung des Nitrils (s. u.) mit Chlorwasserstoff, dampft nach 12 Stdn. auf dem Wasserbade ab und versetzt mit Wasser (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 353). — Nädelchen. F: 66—67°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in kaltem Petroläther.

Äthylester, Diphenylacetessigester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.) (W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 354). Durch ca. $^1/_2$-stdg. Erhitzen einer innigen Mischung von bei ca. 200° im Wasserstoffstrom getrocknetem, fein zerriebenem Natriumäthylat (aus 9,2 g Natrium) mit Phenylessigsäureäthylester (65 g) auf dem Wasserbade (VOLHARD, *A.* **296**, 1). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79° (V.), 77—78° (W., SCH.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Methylalkohol, löslich in Chloroform, Benzol (V.) — Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser hauptsächlich Phenylessigsäure (V.). Der Austausch eines H-Atoms gegen Natrium und Radikale gelang nicht (V.). Oximierung führt zum Oxim und zu 4-Phenyl-3-benzyl-isoxazolon-(5) (O:N = 1:2) (Syst. No. 4283) (V.). Durch Einw. von Hydrazinhydrat entsteht 4-Phenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3572) (V.). Durch etwa 10-stdg. Stehen in konz. schwefelsaurer Lösung wird unter Abspaltung von Alkohol glatt 1.3-Dioxy-2-phenyl-naphthalin (Bd. VI, S. 1040) gebildet (V.).

Oxim des Äthylesters $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben 4-Phenyl-3-benzyl-isoxazolon-(5) (O:N = 1:2) aus Diphenylacetessigester (20 g) durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin (9,8 g), trocknem Na_2CO_3 (5,6 g) und einer Mischung gleicher Volume Alkohol und Wasser (100 ccm) im geschlossenen Rohr bei 100° (VOLHARD, *A.* **296**, 5). — Kryställchen (aus Alkohol). Sintert bei 109° und schmilzt bei 112—113° (V.). Unlöslich in Sodalösung (V.).

Amid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch HCl in Eisessig (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 354). — Schuppen (aus Alkohol). F: 162—164°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Kalte Säuren und Alkalien lösen nicht; in der Hitze wirken letztere zersetzend. — Liefert mit Phenylhydrazin 1.4-Diphenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3572).

Nitril, Benzyl-[α-cyan-benzyl]-keton $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Phenylessigsäureester, Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) und Natriumäthylat (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 115; W., SCH., *J. pr.* [2] **55**, 348). Entsteht auch bei 24-stdg. Kochen von Benzylcyanid mit Natrium in Alkohol, neben „Diphenacetonitril" (s. u.) (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1933). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 85—86° (W., SCH.), 86° (A., TH.). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (W., SCH.). — Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, wird aber in dieser Lösung bald zersetzt (W., SCH.). Konz. Salzsäure liefert bei 150° Dibenzylketon, NH_3 und CO_2 (W., SCH.); trocknes Ammoniak bei 170° „Diphenacetonitril" (s. u.) (v. M.; W., SCH.). Mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht 4-Phenyl-3-benzyl-isoxazolon-(5)-imid (O:N = 1:2) (W., SCH.).

β-Imino-α.γ-diphenyl-buttersäure-nitril bezw. **β-Amino-α.γ-diphenyl-crotonsäure-nitril** $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_5) \cdot CN$, **„Di-benzylcyanid", „Diphenacetonitril"**. *B.* Beim Behandeln einer äther. Lösung von Benzylcyanid mit Natrium (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 114; **78**, 497). Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von Benzylcyanid mit Natrium in Alkohol (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1930). Aus Benzylcyanid und Natrium in Xylol (LEES, THORPE, *Soc.* **91**, 1287). — *Darst.*: L., TH., *Soc.* **91**, 1287. — Farbloser Sirup. Kp_{20}: 274° (A., TH.). — Liefert mit konz. Schwefelsäure in der Kälte 1.3-Diamino-2-phenyl-naphthalin (A., TH.). Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht 4-Phenyl-3-benzyl-isoxazolon-(5)-imid (O:N = 1:2) (v. M.).

γ-Phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{18}H_{17}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in die absolut-alkoh. Lösung des entsprechenden Nitrils (s. u.) ein, läßt einen Tag stehen und zersetzt mit Wasser (VON WALTHER, HIRSCHBERG, *J. pr.* [2] **67**, 392). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 166—168°.

γ-Phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäure-nitril $C_{16}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 4-Chlor-benzylcyanid, Phenylessigsäureäthylester und Natriumäthylat (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 390). — Nadelförmige Kryställchen (aus absol. Alkohol). F: 127°. Löslich in organischen Solvenzien und in kalter Sodalösung; aus letzterer durch Säuren fällbar. — Wird durch kalte Natronlauge und bei langem Erhitzen mit Säuren zersetzt.

β-Imino-γ-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-buttersäure-nitril bezw. **β-Amino-γ-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-crotonsäure-nitril** $C_{16}H_{13}N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_4Cl) \cdot CN$. Zur Formulierung vgl. E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 497. — *B.* Beim Überleiten von NH_3 über γ-Phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäure-nitril bei 170° (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 393). — Krystalle. F: 67—70°.

β-Oximino-γ-phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-buttersäure-nitril $C_{16}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ oder **4-[4-Chlor-phenyl]-3-benzyl-isoxazolon-(5)-imid** $C_{16}H_{13}ON_2Cl = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C \text{===} N \\ C_6H_4Cl \cdot HC - C(:NH) \end{matrix} \!\!> O$. *B.* Aus γ-Phenyl-α-[4-chlor-phenyl]-acetessigsäure-nitril in alkoh. Lösung mittels salzsauren Hydroxylamins (v. W., H., *J. pr.* [2] **67**, 391). — Stäbchen (aus absol. Alkohol). F: 125°. Löslich in den üblichen Solvenzien, beständig gegen verd. Salzsäure.

2. ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-α.γ-diphenyl-buttersäure, α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure, Phenyl-phenacyl-essigsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man vermischt äquimolekulare Mengen Chinin, gelöst in Äthylacetat, und inakt. α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure, gleichfalls gelöst in Äthylacetat; es scheidet sich das (linksdrehende) Chininsalz der rechtsdrehenden Säure aus; man krystallisiert es wiederholt aus Methylalkohol, dann noch einmal aus Äthylacetat um, setzt es mit verd. Natronlauge um und zersetzt das Natriumsalz mit verd. Salzsäure (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1368). — Platten (aus Äther). Wahrscheinlich rhombisch. F: 176—178°. $[\alpha]_D$: +157,3° (0,25 g in 14,95 ccm Essigester).

Semicarbazon $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 107—110°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und oberhalb 160° abermals flüssig; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1369).

b) ***Linksdrehende α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man vermischt äquimolekulare Mengen von inakt. Säure und von Chinin, beide gelöst in Äthylacetat; man entfernt das sich ausscheidende (linksdrehende) Chininsalz der rechtsdrehenden Säure durch Filtration, schüttelt die Mutterlauge mit verd. Natronlauge und fällt dann aus der alkal. Lösung mit verd. Salzsäure die linksdrehende Säure (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1368). — Platten (aus Äther). Gleicht der rechtsdrehenden Säure. $[\alpha]_D^{16}$: —157,6° (0,25 g in 14,95 ccm Essigester).

c) ***Inaktive α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril (S. 764) durch Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,12) (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* **284**, 3) oder Schwefelsäure (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1360). Man sättigt die heiße alkoh. Lösung des Nitrils mit Chlorwasserstoff, verdünnt mit Wasser, dampft den Alkohol ab und verseift den entstandenen Äthylester durch ½-stdg. Kochen mit der äquimolekularen Menge alkoh. Kalilauge (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 962). Der Methylester entsteht, wenn man aus dem bei 102° schmelzenden Phenylbernsteinsäure-monomethylester (Bd. IX, S. 866) und PCl_5 das Phenylbernsteinsäure-methylester-chlorid $ClOC \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ darstellt und dieses mit $AlCl_3$ und Benzol behandelt; man verseift dann den Methylester zur Säure (ANSCHÜTZ, WALTER, *A.* **354**, 148). Durch Oxydation von β-Phenyl-β-styryl-propiophenon (Bd. VII, S. 535) mit $KMnO_4$ in Aceton (KOHLER, *B.* **38**, 1204). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus heißem Essigester). F: 152—153° (H., L.), 153° (A., M.; A., W.; R., SCH.), 160° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in heißem Wasser (A., M.). Löslich in konz. Schwefelsäure; die Lösung ist bei absol. Reinheit der Schwefelsäure farblos; die α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure wird aus dieser Lösung unverändert durch Wasser gefällt (H., L.). Läßt sich mittels Chinins in die aktiven Komponenten (s. o.) spalten (H., L.). — Wird bei 120—130° oder beim Erhitzen mit mäßig verd. Schwefelsäure in das Lacton der γ-Oxy-α.γ-diphenyl-crotonsäure (Syst. No. 2468) verwandelt (H., L.). Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 100° das Lacton der γ-Oxy-α.γ-diphenyl-vinylessigsäure (A., M.) und das der γ-Oxy-α.γ-diphenyl-crotonsäure (A., M.; vgl. H., L.). Bildet mit Phenylhydrazin in Alkohol ein Additionsprodukt [Nadeln aus Methylalkohol oder Essigester; F: 112—115° (Zers.)] (H., L.), welches durch heißen Alkohol oder Eisessig unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in 6-Oxo-1.3.5-triphenyl-pyridazintetrahydrid (Syst. No. 3572) übergeführt wird (A., M.; H., L.); bei längerem Stehen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht diese Verbindung direkt (R., SCH.). — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Prismen (aus Alkohol) (A., M.). — $Ca(C_{16}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (A., M.). — $Ba(C_{16}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser (A., M.). — Mercurisalz. Krystallinischer Niederschlag (H., L.).

Oxim $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Platten (aus Benzol) mit 1 Mol. C_6H_6. F: 83—87°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1364). — Erleidet beim Erhitzen mit H_2SO_4 Umlagerung und liefert bei nachfolgender Hydrolyse Phenylbernsteinsäure (H., L.).

Semicarbazon $C_{17}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Weißes Krystallpulver (aus absol. Alkohol). F: 189—191°; leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Essigester, fast unlöslich in Benzol und Petroläther (H., L., *Soc.* **85**, 1364).

Methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem in Äther suspendierten Silbersalz mit Methyljodid (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* **284**, 4). Aus der methylalkoh. Lösung der Säure durch Einleiten von Chlorwasserstoff (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 963). Eine weitere Bildung [aus Phenylbernsteinsäure-monomethylester (A., WALTER, *A.* **354**, 148)] s. S. 763 bei der Säure. — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 104° (R., SCH.; A., W.).

Äthylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz in Äther mit Äthyljodid (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* **284**, 4). Aus der alkoh. Lösung der Säure und Chlorwasserstoff (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 963). — Feine Nadeln. F: 37° (A., M.), 37—38° (R., SCH.).

Amid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man löst das Nitril (s. u.) in kalter konz. Schwefelsäure und gießt nach einiger Zeit auf Eis (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 963). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 149°. — Beständig gegen Säuren und Alkalien.

Nitril $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Bei 5 Minuten langem Erwärmen von 50 g Phenyl-[β-chlor-β-phenyl-äthyl]-keton (Bd. VII, S. 444), gelöst in 500 g warmem 95%igem Alkohol, mit 20 g KCN, gelöst in 200 ccm Wasser, auf 60°; man läßt 12 Stdn. stehen (ANSCHÜTZ, MONTFORT, *A.* **284**, 2). Aus 1 Mol.-Gew. Benzalacetophenon und 2 Mol.-Gew. KCN bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Eisessig in wäßr.-alkoh. Lösung (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1358). — Sechsseitige Platten (aus Alkohol). F: 127,5° (A., M.), 126—127° (H., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (A., M.). Löslich in konz. Schwefelsäure ohne Zersetzung. — Wird durch Kochen mit KOH unter Bildung von Acetophenon zersetzt. Reagiert mit Benzalacetophenon unter Bildung des Nitrils der 1.2.4-Triphenyl-5 oder 3-benzoyl-cyclopenten-(4 oder 3)-carbonsäure-(1) (S. 792) (H., L.).

3. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-benzoyl-propionsäure, Benzyl-benzoyl-essigsäure, α-Benzoyl-hydrozimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Benzoylessigsäuremethylesters und Benzylchlorid (PERKIN, CALMAN, *Soc.* **49**, 155). — Kp_{50}: 250—255°.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Benzylchlorid (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1006). — Dickflüssig. Kp_{80}: 265—270°. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht ω-Benzyl-acetophenon.

α.β-Dibrom-β-phenyl-α-benzoyl-propionsäure-äthylester $C_{18}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr(CHBr \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Benzal-benzoyl-essigsäure-äthylester und Brom in CS_2 (BERTINI, *G.* **33** II, 147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in warmem Benzol und Ligroin.

β-Phenyl-α-[4-nitro-benzoyl]-propionsäure-methylester $C_{17}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4-Nitro-benzoylessigsäure-methylesters, Benzylchlorid und etwas absol. Alkohol bei 150° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* **49**, 446). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 57°.

4. ***γ-Oxo-β.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure, β-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure, Desylessigsäure, β-Benzoyl-hydrozimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht, wenn ein Gemisch aus 0,7 g Natrium, gelöst in 7 g absol. Alkohol, und 5 g Desoxybenzoin mit der äquimolekularen Menge Bromessigsäureäthylester unter starker Kühlung (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 164 Anm.) vermischt wird; man verseift mit Kalilauge (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1305; KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1350). Der Methylester entsteht aus Phenylbernsteinsäure-methylester-chlorid $ClOC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ [erhalten aus dem bei 92° schmelzenden Phenylbernsteinsäure-monomethylester (Bd. IX, S. 866)] in Benzol mit $AlCl_3$; man verseift mit Kalilauge (ANSCHÜTZ, WALTER, *A.* **354**, 147). Desylessigsäure entsteht auch aus Phenylbernsteinsäureanhydrid mit Benzol und $AlCl_3$ (A., W., HAHN, *A.* **354**, 148). Durch Behandeln von Desylidenessigsäure (S. 777) mit Zinkstaub + Eisessig (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 155) oder mit verkupfertem Zinkstaub in verd. Sodalösung (TH., STR., *A.* **319**, 177). Durch Reduktion von α-Oxo-β.γ-diphenyl-γ-butyrolacton (Syst. No. 2483) mit Zinkstaub + Eisessig, neben dem Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure („stabilem β.γ-Diphenyl-crotonlacton", Syst. No. 2468) und α-Oxy-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure (S. 361) (ERLENMEYER jun.,

B. **29**, 2586; E., LUX, *B.* **31**, 2227; E., *B.* **36**, 917). Durch Kochen der α-Oxy-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure, der beiden diastereoisomeren, bei 127° und 170° schmelzenden α-Oxy-β.γ-diphenyl-γ-butyrolactone (Syst. No. 2514), sowie des Lactons der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure („stabiles β.γ-Diphenyl-crotonlacton", Syst. No. 2468) mit verd. Salzsäure (E., LUX). Entsteht neben dem Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure („labiles β.γ-Diphenyl-crotonlacton", Syst. No. 2468) beim Aufkochen des Desylidenmalonsäure-monoäthylesters mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 137). Aus β.γ-Diphenyl-γ-cyan-buttersäure (Bd. IX, S. 940) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (AVERY, MC DOLE, *Am. Soc.* **30**, 1423). Beim Erhitzen von α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-glutarsäure (S. 568) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) oder mit Salzsäure (J., LA., *Soc.* **71**, 136). Aus β.γ-Oxido-β.γ-diphenyl-γ-acetyl-buttersäure $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C) (Syst. No. 2619) bei Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure (J., MICHIE, *Soc.* **83**, 291). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Alkohol). Tetragonal (BRUHNS, *B.* **29**, 2586; *Z. Kr.* **33**, 98). F: 162° (KN.; E., LUX; A., W.), 161° (J., MI.). — Beständig in der Kälte gegen $KMnO_4$-Lösung (J., LA., *Soc.* **71**, 137). Natriumamalgam reduziert zu γ-Oxy-β.γ-diphenyl-buttersäure (isoliert als Lacton, Syst. No. 2467) (J., LA., *Soc.* **71**, 136, 155). Rauchende Jodwasserstoffsäure reduziert langsam zu β.γ-Diphenyl-buttersäure (J., LA., *Soc.* **71**, 136, 154). Mit Anilin entsteht 1.2.3-Triphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3188) und die entsprechende Dipyrryl-Verbindung (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3609) (KLINGEMANN, *A.* **269**, 141). Phenylhydrazin erzeugt 1-Anilino-2.3-diphenyl-pyrrolon-(5) und die entsprechende Dipyrryl-Verbindung (KL.). — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Etwas löslich in heißem Wasser (KN.).

$C_6H_5 \cdot C$—CH——HC—$C \cdot C_6H_5$; $C_6H_5 \cdot C$, CO, OC, $C \cdot C_6H_5$; $N(C_6H_5)$, $N(C_6H_5)$

Methylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5 g Phenylbernsteinsäure-methylester-chlorid $ClOC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ [erhalten aus dem bei 92° schmelzenden Phenylbernsteinsäure-monomethylester (Bd. IX, S. 866) und PCl_3] und 50 ccm Benzol mit 5 g $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, WALTER, *A.* **354**, 147). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 49°.

5. ***β-Oxo-α-phenyl-β-o-tolyl-propionsäure, Phenyl-o-toluyl-essigsäure, 2-Methyl-desoxybenzoin-ms-carbonsäure***[1]) $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Imino-α-phenyl-β-o-tolyl-propionsäure-nitril bezw. **β-Amino-α-phenyl-β-o-tolyl-acrylsäure-nitril** $C_{16}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):C(C_6H_5) \cdot CN$. Zur Formulierung vgl. E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **78**, 497. — *B.* Aus Natriumbenzylcyanid in Alkohol mittels o-Tolunitril auf dem Wasserbad (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 588). — Dickes Öl. Kp_{20}: 275° (A., I., TH.). — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge in o-Toluylsäure und Phenylessigsäure (A., I., TH.). Gibt mit kalter konz. Schwefelsäure 1.3-Diamino-2-phenyl-naphthalin (A., I., TH.).

6. ***6-Phenacetyl-o-toluylsäure***[2]), ***3-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)***[1]) $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 7-Methyl-3-benzal-phthalid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2468) mit 10%iger Kalilauge (MÜLLER, *B.* **42**, 425). — Gipsähnliche Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser (aus 50%iger Essigsäure). Sintert bei 75—77° zu einer trüben Flüssigkeit zusammen, die bei 79° klar wird. Verharzt über $CaCl_2$ unter Wasserabgabe.

$C:CH \cdot C_6H_5$, O, CO, CH_3

7. ***2-o-Tolacetyl-benzoesäure, 2'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)***[1]) $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 3-[2-Methyl-benzal]-phthalid ($C{=}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, O, CO) mit Kalilauge (BETHMANN, *B.* **32**, 1104). — Nadeln (aus Wasser). F: 131°. Leicht löslich. — $Cu(C_{16}H_{13}O_3)_2$. Hellbrauner Niederschlag. Sintert gegen 160° und schmilzt bei 179° zu einer gelben Flüssigkeit.

Amid $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 3-[2-Methyl-benzal]-phthalid mit alkoh. Ammoniak auf 100° (BETHMANN, *B.* **32**, 1105). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Äther, CS_2 und Ligroin, sonst leichter löslich.

[1]) Bezifferung der Desoxybenzoins in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.
[2]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

8. ***2-o-Tolacyl-benzoesäure, 2-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)***[1] $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 3-o-Tolyl-isocumarin $C_6H_4\langle{}^{CH:C\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{CO\cdot O}$ (Syst. No. 2468) mit konz. Kalilauge (BETHMANN, *B.* **32**, 1110). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Geht beim Schmelzen in 3-o-Tolyl-isocumarin über.

9. ***2-m-Tolacetyl-benzoesäure, 3'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)***[1] $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-[3-Methyl-benzal]-phthalid mit Kalilauge (HEILMANN, *B.* **23**, 3159). — Glasglänzende Säulen (aus verd. Alkohol). F: 111—112°. Ungemein löslich. — Das Amid zerfällt sehr leicht in 3-[3-Methyl-benzal]-phthalimidin $C_6H_4\langle{}^{C=CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{CO}\rangle NH$ (Syst. No. 2468) und H_2O. — $AgC_{16}H_{13}O_3$.

10. ***2-p-Tolacetyl-benzoesäure, 4'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)***[1] $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-[4-Methyl-benzal]-phthalid mit Kalilauge (RUHEMANN, *B.* **24**, 3966). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 126°.

Amid $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3-[4-Methyl-benzal]-phthalid mit 4—5 Tln. alkoh. Ammoniak auf 100° (RUHEMANN, *B.* **24**, 3967). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135—140°. — Geht beim Erhitzen an der Luft in 3-[4-Methyl-benzal]-phthalimidin über.

11. ***2-p-Tolacyl-benzoesäure, 4-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2')***[1] $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 3-p-Tolyl-isocumarin bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3-p-Tolyl-4-cyan-isocumarin $C_6H_4\langle{}^{C(CN):C\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{CO\text{—}O}$ mit 2 Tln. Eisessig + 1 Tl. rauchender Salzsäure auf 140—160°; man löst das abfiltrierte Produkt in verd. Ammoniak und fällt durch Salzsäure (HARPER, *B.* **29**, 2547). — Flocken. F: 147—148° (Aufschäumen).

12. ***β-Oxo-α.α-diphenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α.α-diphenyl-buttersäure, α.α-Diphenyl-acetessigsäure*** $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$.

α.α-Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylester, α.α-Dipikryl-acetessigsäure-äthylester $C_{18}H_{12}O_{15}N_6 = CH_3\cdot CO\cdot C[C_6H_2(NO_2)_3]_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben α-Pikryl-acetessigsäure-äthylester bei 24-stdg. Stehen einer Lösung von Natriumacetessigester mit absol. Alkohol und Pikrylchlorid (DITTRICH, *B.* **23**, 2720). — Gelbliche Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 205° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und den meisten anderen Lösungsmitteln. — Verd. alkoh. Kali zerlegt in Pikrinsäure und α-Pikryl-acetessigsäure-äthylester.

13. ***α-Oxo-2.3-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[2.3-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 2.3-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: CH_3, CH_3 am ersten Ring; —CO—; CO_2H am zweiten Ring)

3.6-Dichlor-2-[2.3-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'.6'-Dichlor-2.3-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') $C_{16}H_{12}O_3Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid und o-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1314). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure entsteht 5.8-Dichlor-1.2-dimethyl-anthrachinon.

14. ***α-Oxo-4.6-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3.5-Dimethyl-2-benzoyl-benzoesäure, 2-Benzoyl-symm.-m-xylylsäure, 2-Benzoyl-mesitylensäure***[2]***, 4.6-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Phenyl—CO—Ring mit CO_2H, CH_3, CH_3)

B. Entsteht neben der isomeren 4-Benzoyl-mesitylensäure bei 30-stdg. Erwärmen von 10 g eso-Benzoyl-mesitylen mit 13 g $K_2Cr_2O_7$, 15 ccm konz. Schwefelsäure und 70 g H_2O; man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser und kocht dann mit Wasser und basischem Magnesiumcarbonat; beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisiert das Salz der 4-Benzoyl-mesitylensäure aus; die Mutterlauge dieses Salzes

[1]) Bezifferung des Desoxybenzoins in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

[2]) Bezifferung der symm. m-Xylylsäure (Mesitylensäure) in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

versetzt man mit verd. Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und krystallisiert dann aus Benzol und hierauf aus Alkohol um (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 219). — Feine Nadeln (aus Benzol). F: 185°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in $CHCl_3$, Aceton, Benzol und Äther. — Liefert mit P_2O_5 1.3-Dimethyl-anthrachinon. — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Niederschlag; löst sich etwas in kochendem Wasser und krystallisiert daraus in feinen Nadeln. — Das Magnesiumsalz ist ein in Wasser sehr leicht löslicher Sirup (Trennung von 4-Benzoyl-mesitylensäure).

15. ***a-Oxo-2.6-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(4), 3.5-Dimethyl-4-benzoyl-benzoesäure, 4-Benzoyl-symm.-m-xylylsäure, 4-Benzoyl-mesitylensäure*** [1]***, 2.6-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(4)*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°; etwas löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Äther, $CHCl_3$ und Aceton (LOUISE, *A. ch.* [6] **6**, 223). — Wird von P_2O_5 nicht verändert. — $AgC_{16}H_{13}O_3$. Käsiger Niederschlag. Löst sich wenig in kochendem Wasser und krystallisiert daraus in kleinen Nadeln. — $Mg(C_{16}H_{13}O_3)_2 + 6H_2O$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in alkoholhaltigem. — $Ba(C_{16}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus sehr verd. Lösungen). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

16. ***a-Oxo-2.4-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 2.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid, m-Xylol und $AlCl_3$ (F. MEYER, *B.* **15**, 637). — Feine Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, sehr leicht in Alkohol, Eisessig usw. (M.). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht 1.3-Dimethyl-anthracen (GRESLY, *A.* **234**, 238; vgl. jedoch LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, BIRUKOW, *A.* **240**, 288). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoesäure und m-Xylylsäure (Bd. IX, S. 531) (M.). — $NH_4C_{16}H_{13}O_3$. Gelbliche Krystalle. Triklin pinakoidal (SORET, *Z. Kr.* **11**, 431; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 132).

Amid $C_{16}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst 2.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') in Benzol, versetzt mit PCl_5 und leitet nach Beendigung der Reaktion Ammoniak unter starker Kühlung ein (DRAWERT, *B.* **32**, 1259). — Tafeln (aus Toluol). F: 152° bis 153°.

3.6-Dichlor-2-[2.4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'.6'-Dichlor-2.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') $C_{16}H_{12}O_3Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-phthalsäure-anhydrid und m-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1316). — F: 164°. — Beim Erhitzen mit Brom in Eisessig entsteht 3'.6'-Dichlor-5-brom-2.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2'). Beim Erhitzen mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure entsteht 5.8-Dichlor-1.3-dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 815).

3.6-Dichlor-2-[5-brom-2.4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'.6'-Dichlor-5-brom-2.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') $C_{16}H_{11}O_3Cl_2Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 3'.6'-Dichlor-2.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') mit Brom in Eisessig (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1316). — Farblose Nadeln (aus Xylol). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Xylol.

17. ***a-Oxo-2.5-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[2.5-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 2.5-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')*** $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus p-Xylol, Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (F. MEYER, *B.* **15**, 638). — Wird aus den Salzen durch Säuren flockig gefällt und nimmt sehr bald eine schleimige Konsistenz an. Erstarrt bei längerem Stehen zu einer glasigen Masse. Spurenweise löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol usw. — Liefert beim Schmelzen mit Kali Benzoesäure und p-Xylylsäure (Bd. IX, S. 534).

3.6-Dichlor-2-[2.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'.6'-Dichlor-2.5-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') $C_{16}H_{12}O_3Cl_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid und p-Xylol in Gegenwart von $AlCl_3$ (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1318). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 152°. — Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht 5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 815).

---

[1]) Bezifferung der symm. m-Xylylsäure (Mesitylensäure) in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

18. *a-Oxo-3.4-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')* $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Phthalsäureanhydrid und o-Xylol mit $AlCl_3$ (F. MEYER, *B.* **15**, 637). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser), schiefwinklige Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (LIMPRICHT, *A.* **312**, 100). Krystallisiert mit 1 Mol. Wasser (M.). Die entwässerte Säure schmilzt bei 161,5° (M.), 162° (L.). Ziemlich löslich in Wasser (M.). — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoesäure und asymm. o-Xylylsäure (Bd. IX, S. 535) (M.). — Wird von $KMnO_4$ zu Benzophenon-tricarbonsäure-(2.3'.4') oxydiert (L.).

CH_3, CO_2H; $CH_3\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4$ (Formel)

Essigsäure-[2-(3.4-dimethyl-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')]-anhydrid $C_{18}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ oder **3-Acetoxy-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-phthalid** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4<\overset{C(O\cdot CO\cdot CH_3)[C_6H_3(CH_3)_2]}{\underset{CO}{>}}O$. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* **33**, 2027. — *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') mit überschüssigem Acetanhydrid (LIMPRICHT, *A.* **312**, 100). — Krystalle. Monoklin. F: 102°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (L.).

2-[3.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure-chlorid, 3.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')-chlorid $C_{16}H_{13}O_2Cl = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von PCl_5 auf 3.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') in Schwefelkohlenstoff (LIMPRICHT, *A.* **312**, 100). — Blättchen (aus Benzol oder Äther). F: 113—114°. — Wird durch Wasser leicht zersetzt.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_3$.

1. *γ-Oxo-a.δ-diphenyl-butan-a-carbonsäure, γ-Oxo-a.δ-diphenyl-n-valeriansäure, a-Phenyl-β-phenacetyl-propionsäure, a.δ-Diphenyl-lävulinsäure, Dihydrocornicularsäure, Hydrocornicularsäure* $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Pulvinsäure $\underset{OC\text{———}O}{C_6H_5\cdot CH\cdot CO\cdot C:C(C_6H_5)\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2620) mit Zinkstaub in ammoniakalischer bezw. natronalkalischer Lösung (SPIEGEL, *A.* **219**, 25). Beim Behandeln von Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$ (S. 779) mit Zinkstaub und Natronlauge (SP.). — *Darst.* Aus *a*-Phenyl-*γ*-benzyl-crotonlacton $\underset{O\text{———}CO}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH:C\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 2468) durch Kochen mit methylalkoholischem Kali oder Sodalösung (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 212, 218). — Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (SP.). Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in CS_2 und kochendem Wasser, unlöslich in Ligroin (SP.). — SPIEGEL (*A.* **219**, 27, 38; vgl. THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 213, 214, 220) erhielt beim Erhitzen von Dihydrocornicularsäure auf etwa 200° neben öligen Produkten Dihydrocornicularlacton $\underset{O\text{———}CO}{C_6H_5\cdot CH:C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 2468). THIELE, STRAUS (*A.* **319**, 213, 220) erhielten beim Erhitzen von Dihydrocornicularsäure auf 200—300° im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck *a*-Phenyl-*γ*-benzyl-crotonlacton $\underset{O\text{———}CO}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH:C\cdot C_6H_5}$. Dihydrocornicularsäure gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Dihydrocornicularlacton, die Verbindung $\underset{O\text{————————}CO}{C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 2514) und ein mit Dihydrocornicularlacton stereoisomeres (?), bei 128,5° schmelzendes Lacton $C_{17}H_{14}O_2$ (Syst. No. 2468) (TH., ST., *A.* **319**, 224, 225; vgl. SP., *A.* **219**, 27). Reduziert nur langsam ammoniakalisch-alkalische Silberlösung (TH., RÖSSNER, *A.* **306**, 222). Wird in wäßriger, möglichst neutral gehaltener Lösung von Natriumamalgam zu Tetrahydrocornicularsäure (S. 352) reduziert (SP.). Nimmt direkt Brom auf (SP.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge in Phenylbernsteinsäure (Bd. IX, S. 865) und Toluol, beim Destillieren mit Calciumhydroxyd in CO_2 und *β*-Oxo-*a.δ*-diphenyl-butan (Bd. VII, S. 452) (SP.). — Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht lösliche Firnisse; mit $CaCl_2$ gibt das Ammoniumsalz eine blumenkohlartige Ausscheidung eines Doppelsalzes (SP.). — $AgC_{17}H_{15}O_3$. Amorpher Niederschlag (SP., *A.* **219**, 26).

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Dihydrocornicularsäure und CH_3I (SP., *A.* **219**, 28). Durch Behandeln von Pulvin-

säuremethylester (Syst. No. 2620) mit Zinkstaub und Essigsäure in der Wärme oder mit Zinkstaub und Ammoniak in der Kälte (SP.). — Prismen (aus Alkohol). F: 67—68°. — Wird von Essigsäureanhydrid bei 180° nicht angegriffen.

2. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenyl-β'-benzoyl-isobuttersäure, α-Benzyl-β-benzoyl-propionsäure, Benzyl-phenacyl-essigsäure, α-Phenacyl-hydrozimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion der α-Phenacyl-zimtsäure (S. 779) (THIELE, *A.* **306**, 165 Anm.) oder durch Reduktion des Lactons der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure (Syst. No. 2469) mit Eisessig und verkupfertem Zinkstaub (TH., MAYR, *A.* **306**, 186). Aus Benzylphenacylcyanessigsäure-äthylester durch alkoh. Kali (KLOBB, *Bl.* [3] **17**, 411). Durch Oxydation von β-Benzyl-β-styryl-propiophenon (Bd. VII, S. 536) mit $KMnO_4$ in Aceton (KOHLER, *B.* **38**, 1206). — Nadeln (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol). F: 169,5° (TH., M.), 170° (KL.), 176° (KO.). Sublimierbar (KL.). Leicht löslich in Chloroform (KO.), Eisessig (KL.), Alkohol (KL.; KO.), schwerer in Methylalkohol (TH., M.), wenig löslich in Äther und Benzin (KL.), unlöslich in Petroläther (TH., M.). — Entfärbt sodaalkalische $KMnO_4$-Lösung erst bei längerem Stehen (TH., M.).

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der α-Phenacyl-hydrozimtsäure durch Kochen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (TH., M., *A.* **306**, 187). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 68,5°. — Reagiert nicht mit Semicarbazid, aber leicht mit Phenylhydrazin.

3. ***γ-Oxo-β.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxo-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure, β.δ-Diphenyl-lävulinsäure, β-Phenacetyl-hydrozimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Oxy-β.δ-diphenyl-β-butylen-α-carbonsäure (S. 362) mit Salzsäure (ERLENMEYER jun., REIS, *A.* **333**, 282). — F: 128°.

4. ***δ-Oxo-β.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure, β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure, β-Phenacyl-hydrozimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetophenon mit Zimtsäureester in stark gekühltem Äther mittels Natriumäthylats, neben viel Zimtsäure (STOBBE, *B.* **34**, 655). Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und Natriummalonsäureester in äther. oder alkoh. Lösung; man verseift den zunächst entstandenen Ester mit siedender Kalilauge zu der Säure $C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ und schmilzt die letztere (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 332). Aus 1-Äthyliden-3.5-diphenyl-cyclohexen-(2) (Bd. V, S. 691) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton (KOHLER, *Am.* **37**, 389). — Nadeln oder Platten (aus Wasser), Prismen (aus Essigsäure). F: 152—153,5° (ST.), 155—156° (V., KN.), 155—157° (KO.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther (V., KN.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Lacton $\underset{O\rule{3em}{0.4pt}CO}{C_6H_5\cdot C:CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2468) (V., KN.).

Oxim $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 144—145,5° (ST., *B.* **34**, 656), 144—146° (V., KN., *A.* **294**, 332). Löslich in Eisessig und Alkohol, schwer löslich in Wasser (V., KN.). — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure gespalten (V., KN.).

Semicarbazon $C_{18}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (ST., *B.* **34**, 655). — Krystalle (aus 90%igem Alkohol). F: 212,5—213°.

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HCl auf eine Lösung von β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure in Methylalkohol (KOHLER, *Am.* **37**, 390). — Nadeln. F: 94°.

5. ***α-Oxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxo-β.β'-diphenyl-pivalinsäure, β-Phenyl-α-benzoyl-isobuttersäure, Methyl-benzyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Benzoyl-propionsäure-äthylesters in siedendem Toluol und Benzylchlorid (HOPE, PERKIN jun., *Soc.* **95**, 2046). — Öl. Kp_{19}: 223—228°.

6. ***δ-Oxo-γ.δ-diphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-γ.δ-diphenyl-n-valeriansäure, γ-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure, β-Desyl-propionsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431)

mit alkoh. Natriumäthylat und β-Jod-propionsäureester auf dem Wasserbad und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit wäßr. Kalilauge (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — $Cu(C_{17}H_{15}O_3)_2 + x H_2O$. Grünblauer Niederschlag. Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei. — $AgC_{17}H_{15}O_3$. Flockiger Niederschlag. — $Zn(C_{17}H_{15}O_3)_2 + x H_2O$. Niederschlag. Wird im Vakuum über konz. Schwefelsäure wasserfrei.

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus γ-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure und Methylalkohol mit HCl (KN.). — Nadeln. F: 63—64°.

Äthylester $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (KN.). — Nadeln. F: 33—34°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

7. ***δ-Oxo-γ.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenyl-β-benzoyl-isobuttersäure, α-Desyl-propionsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 . CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) mit alkoh. Natriumäthylat und α-Brompropionsäureester auf dem Wasserbad und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit wäßr. Kalilauge (KNOEVENAGEL, *B.* **21**, 1353). Aus dem Lacton der γ-Oxy-α-methyl-β.γ-diphenyl-crotonsäure $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH \cdot C(C_6H_5):C \cdot CH_3 \\ \quad O \text{———————} CO \end{array}$ (Syst. No. 2468) beim Erwärmen mit alkoh. Kali (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 299). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 220° (Zers.) (J., M.). Unlöslich in Wasser (KN.). — Bei Destillation unter vermindertem Druck entsteht wieder das Lacton der γ-Oxy-α-methyl-β.γ-diphenyl-crotonsäure (J., M.). — $AgC_{17}H_{15}O_3$. Flockiger Niederschlag (KN.).

8. ***γ-Oxo-α.β-diphenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Oxo-α.β-diphenyl-n-valeriansäure, α.β-Diphenyl-β-acetyl-propionsäure, α.β-Diphenyl-lävulinsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril, α-Phenyl-α-[α-cyan-benzyl]-aceton $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 667. — *B.* Man erwärmt α-Phenyl-α-[α-chlor-benzyl]-aceton (Bd. VII, S. 454) mit dem gleichen Gewicht Cyankalium in alkoh.-wäßr. Lösung 10 Minuten und verdünnt mit viel Wasser (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **19**, 410). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (G., KN.). Sublimiert (G., KN.).

9. ***γ-Oxo-α.α-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β.β-Diphenyl-α-acetyl-propionsäure, α-Benzhydryl-acetessigsäure*** $C_{17}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei Behandlung des Äthylesters (s. u.) mit 2%iger wäßr. Kalilauge in der Kälte (HENDERSON, PARKER, *Soc.* **71**, 677). — F: 90°. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht.

Äthylester $C_{19}H_{20}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenyl-brommethan (Bd. V, S. 592) und Natriumacetessigester in Benzol oder Xylol auf dem Wasserbade (H., P., *Soc.* **71**, 676). Aus Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) und Acetessigester (FOSSE, *C. r.* **145**, 1291; *Bl.* [4] **3**, 1076, 1080). — Nadeln. F: 85° (H., P.), 85—87° (F.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Äther (H., P.). — Zersetzt sich bei der Destillation (H., P.). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kali Methyl-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton (Bd. VII, S. 455) (H., P.).

10. ***α-Oxo-2.4.5-trimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2′), 2-[2.4.5-Trimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 2.4.5-Trimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2′)*** $C_{17}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pseudocumol, Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (F. MEYER, *B.* **15**, 638), zweckmäßig in Petroläther (Kp: 70—85°) (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 122). Zur Reinigung stellt man das schwer lösliche Ammoniumsalz dar; man erhält die freie Säure entweder durch Erhitzen des feuchten Salzes auf 120° oder durch Ansäuern seiner Lösung mit HCl und Erhitzen der Fällung auf 120° (E.). — Monoklin prismatisch (SORET, *Z. Kr.* **11**, 431; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 132). F: 146,5° (F. M.). — Gibt beim Behandeln mit Zink und Salzsäure 3-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalid $C_6H_4 < \begin{array}{c} CH[C_6H_2(CH_3)_3] \\ CO \end{array} > O$ (Syst. No. 2467), mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak 2-[2.4.5-Trimethyl-benzyl]-benzoesäure (Bd. IX, S. 688) (GRESLY, *A.* **234**, 238). Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub in 1.2.4-Trimethyl-anthracen (Bd. V, S. 682) übergeführt (GR.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 1.2.4-Trimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 817) (GR.; vgl. E.). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Dimethyl-anthrachinon-carbonsäure $C_6H_4 < \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (S. 837) (GR.). — $NH_4C_{17}H_{15}O_3$. Sechsseitige Täfelchen (SORET, *Z. Kr.* **11**, 432; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 95).

[Formel: CH_3, CO_2H / $CH_3 - \langle\ \rangle - CO - \langle\ \rangle$ / CH_3]

11. ***α-Oxo-2.4.6-trimethyl-diphenylmethan-carbon-säure-(2'), 2-[2.4.6-Trimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 2.4.6-Trimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2')*** $C_{17}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Mesitylen, Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (GRESLY, F. MEYER, *B.* **15**, 639). — Nadeln (aus Alkohol), rhomboederartige Kryställchen (aus Eisessig). F: 212—212,5°; spurenweise löslich in Wasser, leicht in Alkohol (GR., F. M.). — Gibt beim Behandeln mit Zink und Salzsäure 3-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-phthalid $C_6H_4<\frac{CH[C_6H_2(CH_3)_3]}{CO}>O$ (Syst. No. 2467), mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak 2-[2.4.6-Trimethyl-benzyl]-benzoesäure (Bd. IX, S. 688) (GR., *A.* **234**, 238).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_3$.

1. ***α-Oxo-α-phenyl-β-benzyl-butan-β-carbonsäure, α-Äthyl-β-phenyl-α-benzoyl-propionsäure, Äthyl-benzyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{20}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt auf α-Benzoyl-buttersäure-äthylester in Toluol zerstäubtes Natrium einwirken und kocht dann die Lösung mit Benzylchlorid (HOPE, PERKIN jun., *Soc.* **95**, 2050). — Öl. Kp_{17}: 225—229°.

2. ***β.β'-Diphenyl-α-acetyl-isobuttersäure, α.α-Dibenzyl-acetessigsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{20}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzylacetessigester (S. 710) in Benzol mit Natrium und Benzylchlorid (EHRLICH, *A.* **187**, 24; vgl. SESEMANN, *B.* **6**, 1085; MERZ, WEITH, *B.* **10**, 758; FITTIG, CHRIST, *A.* **268**, 123). — Krystalle (aus Ligroin). F: 57°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (F., CHR.). — Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kali Dibenzylessigsäure (Bd. IX, S. 682) (F., CHR.). Liefert bei 3-stdg. Kochen mit Natriumalkoholat in absol. Alkohol Dibenzylessigsäureäthylester (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1266).

α.α-Bis-[2-nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{20}H_{20}O_7N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Natriumacetessigester mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid, gelöst in Alkohol, 24 Stdn. stehen und erwärmt dann zum Sieden (REISSERT, *B.* **29**, 637). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 103°. Spielend leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in Benzol und Eisessig, leicht in Äther, Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in Ligroin.

α.α-Bis-[4-nitro-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{20}H_{20}O_7N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man bringt Natriumacetessigester in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid zur Reaktion und behandelt das entstandene Produkt nochmals mit 1 At.-Gew. Natrium und 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid; daneben entstehen das hochschmelzende 4.4'-Dinitro-stilben (Bd. V, S. 637) und Bis-[4-nitro-benzyl]-essigsäureäthylester (Bd. IX, S. 683) (ROMEO, *G.* **32** II, 355). — Farblose Schuppen (aus Alkohol). F: 139—140°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Benzol.

3. ***β-Oxo-α.γ-di-o-tolyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α.γ-di-o-tolyl-buttersäure, α.γ-Di-o-tolyl-acetessigsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Imino-α.γ-di-o-tolyl-buttersäure-nitril bezw. β-Amino-α.γ-di-o-tolyl-crotonsäure-nitril $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von o-Tolylacetonitril (Bd. IX, S. 527) mit Natrium in Xylol, dem man etwas Alkohol zusetzt, oder mit alkoh. Natriumalkoholat auf dem Wasserbade, neben 6-Imino-5-o-tolyl-2.4-di-o-tolubenzyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3577) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 265). — Sirup. Kp_{18}: 270—280°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali o-Tolylessigsäure. Bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure entsteht 5.7-Diamino-1-methyl-6-o-tolyl-naphthalin (Syst. No. 1790).

4. ***β-Oxo-α.γ-di-m-tolyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α.γ-di-m-tolyl-buttersäure, α.γ-Di-m-tolyl-acetessigsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Imino-α.γ-di-m-tolyl-buttersäure-nitril bezw. β-Amino-α.γ-di-m-tolyl-crotonsäure-nitril $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von m-Tolylacetonitril (Bd. IX, S. 528) mit Natrium in alkoholhaltigem Xylol oder mit alkoh. Natriumäthylat auf dem Wasserbade, neben 6-Imino-5-m-tolyl-2.4-di-m-tolubenzyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3577) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 26.). — Zähes Öl. Kp_{18}: 275—280°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali

m-Tolylessigsäure. Kalte konz. Schwefelsäure wandelt in 5.7-Diamino-2-methyl-6-m-tolyl-naphthalin (Syst. No. 1790) um.

5. ***β-Oxo-α.γ-di-p-tolyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α.γ-di-p-tolyl-buttersäure, α.γ-Di-p-tolyl-acetessigsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Imino-α.γ-di-p-tolyl-buttersäure-nitril bezw. **β-Amino-α.γ-di-p-tolyl-crotonsäure-nitril** $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von p-Tolylacetonitril (Bd. IX, S. 530) mit Natrium in Gegenwart von alkoholhaltigem Xylol oder mit alkoh. Natriumäthylat auf dem Wasserbade, neben 6-Imino-5-p-tolyl-2.4-di-p-tolubenzyl-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3577) (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 270). — Farbloser Sirup. Kp_{18}: 280—283°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge p-Tolylessigsäure. Wird durch kalte konz. Schwefelsäure in 6.8-Diamino-2-methyl-7-p-tolyl-naphthalin (Syst. No. 1790) umgewandelt.

6. ***δ-Oxo-β-methyl-γ.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, β-Phenyl-β-benzoyl-pivalinsäure, α-Desyl-isobuttersäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man gibt 10 g Desoxybenzoin zu einer Lösung von 1,2 g Natrium in 12 g absol. Alkohol, trägt unter Eiskühlung allmählich 10 g α-Brom-isobuttersäure-äthylester ein, läßt 3 Stdn. in der Kälte stehen und erwärmt schließlich einige Minuten auf dem Wasserbade; den hierbei entstandenen Äthylester verseift man durch Hinzufügen von Kalilauge und Erwärmen (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 309). Aus dem Lacton der γ-Oxy-α.α-dimethyl-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C:C(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \\ O \text{———} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2468) durch Kochen mit alkoh. Kali (J., M.). Aus γ-Oxy-α.α-dimethyl-β.γ-diphenyl-buttersäure (S. 353) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (J., M.). Aus α.α-Dimethyl-α′.β-diphenyl-α′.β-oxido-glutarsäure $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C—CO_2H \\ |\!>\!O \\ C_6H_5 \cdot C—C(CH_3)_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ (Syst. No. 2601) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure (J., M.). Aus 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentandion-(4.5) (Bd. VII, S. 820) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Gegenwart von wäßr. Kalilauge oder mit einer alkal. Lösung von H_2O_2 (GRAY, *Soc.* **95**, 2148). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.) (J., M.; GR.). Schwer löslich in verd. Ammoniak (J., M.). — Geht mit Essigsäureanhydrid in das Lacton der γ-Oxy-α.α-dimethyl-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure über (J., M.). Die Reduktion mit Natrium und Alkohol und die mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor führt zu γ-Oxy-α.α-dimethyl-β.γ-diphenyl-buttersäure bezw. ihrem Lacton (J., M.). — $AgC_{18}H_{17}O_3$. Weißer Niederschlag (J., M.).

7. ***β-Oxo-α.α-di-p-tolyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α.α-di-p-tolyl-buttersäure, α.α-Di-p-tolyl-acetessigsäure*** $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{19}H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dioxo-buttersäure-methylester (Bd. III, S. 743) und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben α-Oxy-α-p-tolyl-acetessigsäure-methylester (Syst. No. 1405) (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* **148**, 848). — Prismen. F: 119°. Kp_{15}: 235°. — Wird durch alkoh. Kalilauge in Essigsäure und p.p-Ditolylessigsäure (Bd. IX, S. 685) gespalten.

8. ***α-Oxo-2.3.5.6-tetramethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2′), 2-[2.3.5.6-Tetramethyl-benzoyl]-benzoesäure, 2.3.5.6-Tetramethyl-benzophenon-carbonsäure-(2′)*** $C_{18}H_{18}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge von Phthalsäureanhydrid und 1.2.4.5-Tetramethylbenzol (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* [2] **35**, 505, 508; *A. ch.* [6] **14**, 454). — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton. — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in CO_2, 1.2.4.5-Tetramethyl-benzol und Benzoesäure. Mehrere Salze der Säure schmelzen beim Erhitzen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser. — $Ca(C_{18}H_{17}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{18}H_{17}O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol.

[Formel: $(CH_3)_2(CH_3)_2C_6H \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ — Ring mit CH_3, CH_3 oben und CH_3, CH_3 unten, $—CO—$ zum Ring mit CO_2H]

6. **γ-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-buttersäure, β-Phenyl-β-cuminoyl-propionsäure, β-Cuminoyl-hydrozimtsäure** $C_{19}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus den beiden bei der Kondensation von Phenyl-

brenztraubensäure und Cuminol mittels HCl entstehenden, stereoisomeren α-Oxo-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-butyrolactonen $\underset{O\text{———————}CO}{(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH(C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}O}$ (Syst. No. 2483) durch Reduktion mit Zink + Eisessig, neben anderen Produkten (ERLENMEYER jun., KEHREN, *A.* **333**, 212, 245, 252). Aus dem Lacton der γ-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-crotonsäure $\underset{O\text{——————}CO}{(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot \overset{|}{C}H\cdot C(C_6H_5):\overset{|}{C}H}$ (Syst. No. 2468) (vgl. E. jun., *B.* **38**, 3127) durch Kochen mit Alkalien oder Säuren (E. jun., K., *A.* **333**, 248). Aus α-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-vinylessigsäure (S. 363) beim Kochen mit 12%iger Salzsäure, neben dem Lacton der γ-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-crotonsäure (E. jun., K., *A.* **333**, 249; E. jun., *B.* **38**, 3127). — Prismatische Stäbchen (aus Chloroform). F: 111°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin (E. jun., K.). — Gibt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure das Lacton der γ-Oxy-β-phenyl-γ-[4-isopropyl-phenyl]-vinylessigsäure $\underset{O\text{————}CO}{(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot \overset{|}{C}:C(C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}H_2}$ (Syst. No. 2468) (E. jun., *B.* **38**, 3127).

7. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{22}O_3$.

1. ***ε-Oxo-β.β-dimethyl-δ.ε-diphenyl-pentan-γ-carbonsäure, α-tert.-Butyl-β-phenyl-β-benzoyl-propionsäure, tert.-Butyl-desyl-essigsäure*** $C_{20}H_{22}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH[C(CH_3)_3]\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der γ-Oxy-α-tert.-butyl-β.γ-diphenyl-crotonsäure $\underset{O\text{—————}CO}{C_6H_5\cdot \overset{|}{C}H\cdot C(C_6H_5):\overset{|}{C}\cdot C(CH_3)_3}$ (Syst. No. 2468) durch Erwärmen mit alkoh. Kali (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1508). — Prismen (aus Alkohol). F: 183—184°. — Wird durch Erhitzen auf 310° oder durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure wieder in das Lacton der γ-Oxy-α-tert.-butyl-β.γ-diphenyl-crotonsäure verwandelt. Läßt sich durch Reduktion mit Natrium und Alkohol und nachfolgendes Ansäuern in α-tert.-Butyl-β.γ-diphenyl-butyrolacton (Syst. No. 2467) überführen. Wird durch Auflösen in Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure in das Lacton $\underset{O\text{—————}CO}{C_6H_5\cdot \overset{|}{C}:C(C_6H_5)\cdot \overset{|}{C}H\cdot C(CH_3)_3}$ (Syst. No. 2468) verwandelt. Reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von 1-Anilino-4-tert.-butyl-2.3-diphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3188). — $AgC_{20}H_{21}O_3$. Weißer Niederschlag.

2. ***γ-Oxo-β.β-dimethyl-ε.ε-diphenyl-pentan-ε-carbonsäure, α.α-Diphenyl-β-pivaloyl-propionsäure, δ.δ.δ-Trimethyl-α.α-diphenyl-lävulinsäure*** $C_{20}H_{22}O_3$ = $(CH_3)_3C\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton $\underset{O\text{———}CO}{(CH_3)_3C\cdot \overset{|}{C}:CH\cdot \overset{|}{C}(C_6H_5)_2}$ (Syst. No. 2468) und alkoh. Kali oder durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, MAITLAND, *Soc.* **85**, 1506). — Platten (aus Petroläther + Benzol). F: 133—134°. — Wird durch Erhitzen auf 310° oder durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure wieder in das Lacton $\underset{O\text{———}CO}{(CH_3)_3C\cdot \overset{|}{C}:CH\cdot \overset{|}{C}(C_6H_5)_2}$ verwandelt. Läßt sich durch Reduktion mit Natrium und Alkohol und nachfolgendes Ansäuern in γ-tert.-Butyl-α.α-diphenyl-butyrolacton (Syst. No. 2467) überführen. Reagiert mit Phenylhydrazin unter Bildung von 1-Anilino-2-tert.-butyl-4.4-diphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3188). — $AgC_{20}H_{21}O_3$. Weißes Pulver.

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_8O_3$.

1. ***9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(1), Fluorenon-carbonsäure-(1)*** $C_{14}H_8O_3$, s. nebenst. Formel. — *B.* Bei der Oxydation von Fluoranthen (Idryl, Bd. V, S. 685) mit Chromsäuregemisch (FITTIG, GEBHARD, *B.* **10**, 2142; *A.* **193**, 149). Aus Fluoren-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 690) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (F., LIEPMANN, *A.* **200**, 18). — *Darst.* Je 100 g rohes Fluoranthen werden mit 600 g $K_2Cr_2O_7$ und einem kalten Gemisch von 1000 g konz. Schwefelsäure und ihrem fünffachen Volumen Wasser langsam erhitzt; die abgeschiedene Säure wird abfiltriert, in Soda gelöst und daraus mit Salzsäure gefällt; man führt sie in ihr Bariumsalz über und zerlegt dieses nach dem Umkrystallisieren durch Salzsäure (F., L.,

[Formel: Fluorenon-Gerüst mit CO-Brücke und CO_2H]

A. **200**, 6). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191—192°; fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (F., GE.). — Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Fluorenon (Bd. VII, S. 465) (F., GE.). Wird von Natriumamalgam in Fluoren-carbonsäure-(1) übergeführt (F., L.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Fluoren $C_{13}H_{10}$ (Bd. V, S. 625), beim Schmelzen mit Kali Diphenyl-dicarbonsäure-(2.3') (Bd. IX, S. 926) (F., GE.; F., L.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine bordeauxrote Färbung (GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1176). — $AgC_{14}H_7O_3$. Flockiger, schwach gelblichgrüner Niederschlag. Sehr schwer löslich (F., GE.). — $Ca(C_{14}H_7O_3)_2+2H_2O$. Gelbe Nadeln. In heißem Wasser kaum löslicher als in kaltem (F., GE.). — $Ba(C_{14}H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Schwach gefärbte Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in heißem leichter als in kaltem (F., GE.).

Oxim, 9-Oximino-fluoren-carbonsäure-(1) $C_{14}H_9O_3N = HO \cdot N{:}C_{13}H_7 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen der alkoh. Lösung der freien Säure oder ihres Natriumsalzes mit salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIEDT, *M.* **23**, 892). — Kaum gelblich gefärbte Prismen (aus Alkohol). F: 230° (Zers.). Leicht löslich in Alkalien und Carbonaten. Wird aus ammoniakalischer Lösung durch Säuren als Gallerte gefällt; auch die alkoh. Lösung gesteht beim Verdünnen mit Wasser zu einer Gallerte.

Methylester $C_{15}H_{10}O_3 = O{:}C_{13}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Fluorenon-carbonsäure-(1)-chlorid und Methylalkohol (GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1175). Aus dem Silbersalz der Fluorenon-carbonsäure-(1) und Methyljodid (G., L.). Aus der Fluorenon-carbonsäure-(1) mit Methylalkohol und wenig konz. Schwefelsäure (G., L.). — Gelbe Nadeln. F: 86—89°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe.

Äthylester $C_{16}H_{12}O_3 = O{:}C_{13}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Fluorenon-carbonsäure-(1)-chlorid und Alkohol (GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1175). Aus dem Silbersalz der Fluorenon-carbonsäure-(1) und Äthyljodid (G., L.). Aus der Fluorenon-carbonsäure-(1) mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (G., L.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (G., *M.* **23**, 891). F: 84—86° (G., L.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe (G., L.).

Chlorid $C_{14}H_7O_2Cl = O{:}C_{13}H_7 \cdot COCl$. *B.* Aus Fluorenon-carbonsäure-(1) mit Thionylchlorid (GOLDSCHMIEDT, *M.* **23**, 890) oder mit Phosphortrichlorid (G., LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1175). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 140°; leicht löslich in heißem Benzol (G.).

Amid $C_{14}H_9O_2N = O{:}C_{13}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf das Chlorid (G., *M.* **23**, 891). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch Erwärmen mit Kaliumhypobromitlösung in 1-Amino-fluorenon (Syst. No. 1873) verwandelt.

x-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(1) $C_{14}H_7O_5N = O{:}C_{13}H_6(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Fluorenon-carbonsäure-(1) mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, LIEPMANN, *A.* **200**, 8). — Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 245—246°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in verd. Alkohol, leichter in absolutem Alkohol, leicht in Eisessig. — $Ba(C_{14}H_6O_5N)_2 + 4H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser.

2. ***9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(2), Fluorenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FORTNER, *M.* **25**, 451. — *B.* Entsteht neben Fluorenon beim trocknen Erhitzen des Silbersalzes der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) (S. 887); man behandelt das Destillat mit Ammoniak und fällt die Lösung mit Salzsäure (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 158). Durch 2-stdg. Kochen von Fluoren-carbonsäure-(2) in Eisessig mit Natriumdichromat (F., *M.* **25**, 451). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 275°; sublimiert fast unzersetzt; schwer löslich in Alkohol (B., H.). — $AgC_{14}H_7O_3$. Voluminöser flockiger Niederschlag (B., H.). — Bariumsalz. Hellgelber Niederschlag (B., H.).

CO; CO_2H

Methylester $C_{15}H_{10}O_3 = O{:}C_{13}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem mittels Thionylchlorids dargestellten Chlorid der Säure und Methylalkohol (FORTNER, *M.* **25**, 451). — Gelbe Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 181°.

3. ***9-Oxo-fluoren-carbonsäure-(4), Fluorenon-carbonsäure-(4)*** $C_{14}H_8O_3$, s. nebenst. Formel. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von 10 g Diphensäure (Bd. IX, S. 922) mit 25 ccm konz. Schwefelsäure auf 150° (GRAEBE, MENSCHING, *B.* **13**, 1303; GR., AUBIN, *B.* **20**, 845; *A.* **247**, 275). Aus Diphensäure bei 10-stdg. gelindem Sieden mit konz. Schwefelsäure unter beständigem Rühren (STOBBE, SEYDEL, *A.* **370**, 134). Ferner beim Erhitzen von Diphensäure mit Zinkchlorid (GR., AU., *A.* **247**, 261). Fluorenon-carbonsäure-(4) entsteht aus Diphensäureanhydrid bei der Einw. von Aluminiumchlorid in siedendem Benzol (GÖTZ, *M.* **23**, 29) oder Toluol (PICK, *M.* **25**, 980). Aus Diphensäure und überschüssigem Phosphoroxychlorid bildet sich das Chlorid der Fluorenon-carbonsäure-(4) (GR., AU., *A.* **247**, 261). Das Amid der Fluorenon-carbonsäure-(4) bildet sich beim Erwärmen von Diphensäureimid und also auch von Phenanthrenchinonmonoxim (Bd. VII, S. 803), ferner von

CO; CO_2H

Diphenamidsäure mit konz. Schwefelsäure auf 100°; man verseift es mit konz. Salzsäure (WEGERHOFF, *B.* **21**, 2357; *A.* **252**, 26). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (korr.) (GR., AU.). Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heißem Alkohol, ziemlich in Äther; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (GR., AU.). Absorptionsspektrum: STOBBE, *A.* **370**, 97; ST., SEYDEL, *A.* **370**, 131. Basizität gegen starke Säuren: ST., SEY., *A.* **370**, 135. — Fluorenon-carbonsäure-(4) destilliert beim Erhitzen zum größten Teil unzersetzt, zerfällt aber beim Überhitzen ihres Dampfes teilweise in Fluorenon und CO_2 (GR., AU.). Mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht bei 180—200° Fluoren (GR., AU.). Die Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak liefert 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(4) (S. 353) (GR., AU.). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. PCl_5 erhält man Fluorenon-carbonsäure-(4)-chlorid und von 2 Mol.-Gew. PCl_5 9.9-Dichlor-fluoren-carbonsäure-(4)-chlorid (Bd. IX, S. 690) (GR., AU.). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem Oxim (s. u.) und mit Phenylhydrazin zu einem Phenylhydrazon (Syst. No. 2048) (GR., AU.). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Diphensäure (GR., AU.). Mit Phenol und $SnCl_4$ wird 9.9-Bis-oxyphenyl-fluoren-carbonsäure-(4) (?) (S. 456) gebildet (GR., AU.). — $NH_4C_{14}H_7O_3 + H_2O$. Dunkelgoldgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem (GR., AU.). — $NaC_{14}H_7O_3 + 6 H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Reichlich löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser (GR., AU.). — $AgC_{14}H_7O_3$. Hellgelber Niederschlag (GR., AU.).

Oxim, 9-Oximino-fluoren-carbonsäure-(4) $C_{14}H_9O_3N = HO \cdot N:C_{13}H_7 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Fluorenon-carbonsäure-(4) mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 280). — Krystallinisch. F: 263°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien und in Soda. — $AgC_{14}H_8O_3N$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{10}O_3 = O:C_{13}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf die Lösung der Säure in Methylalkohol oder durch Auflösen des Säurechlorids in Methylalkohol (GR., AU., *A.* **247**, 278). — Gelbe Nadeln. F: 132°.

Äthylester $C_{16}H_{12}O_3 = O:C_{13}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der des Methylesters. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol); schwefelgelbe Prismen (aus Benzol) mit 2 Mol. Krystallbenzol (STOBBE, SEYDEL, *A.* **370**, 134). F: 103° (GR., AU., *A.* **247**, 278). Absorptionsspektrum: ST., SEY. Basizität gegen starke Säuren: ST., SEY.

Chlorid $C_{14}H_7O_2Cl = O:C_{13}H_7 \cdot COCl$. *B.* Aus Fluorenon-carbonsäure-(4) und PCl_5 (GRAEBE, AUBIN, *A.* **247**, 279; GR., SCHESTAKOW, *A.* **284**, 311). Aus Diphensäure beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphoroxychlorid (GR., AU.). Aus Fluorenon-carbonsäure-(4) und Thionylchlorid (GÖTZ, *M.* **23**, 32; PICK, *M.* **25**, 981). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin), gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 128° (GRAEBE, MENSCHING, *B.* **13**, 1304; GR., AU.). — Gibt mit siedendem Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ 4-Benzoyl-fluorenon (Bd. VII, S. 834) (GÖ.), mit Toluol analog 4-p-Toluyl-fluorenon (Bd. VII, S. 835), mit Anisol 4-Anisoyl-fluorenon (Bd. VIII, S. 370) (P.).

Amid $C_{14}H_9O_2N = O:C_{13}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure mit gasförmigem Ammoniak in Benzollösung (WEGERHOFF, *A.* **252**, 30; GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 311). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Säure auf 300° (W.). Weitere Bildungsweisen siehe bei Fluorenon-carbonsäure-(4). — Krystallisiert (aus Alkohol) in hellgelben Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Alkohol (W.). F: 225° (W.), 230° (korr.) (GR., SCH.). Sublimiert oberhalb 150° (W.). Unlöslich in Äther, äußerst schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in absol. Alkohol, leicht in heißem Eisessig und Benzol (W.). Unlöslich in Alkalien (W.). — Liefert bei der Destillation oder Sublimation das entsprechende Nitril (s. u.) (GR., SCH.). Mit Kaliumhypobromit entsteht beim Erwärmen 4-Amino-fluorenon (Syst. No. 1873) (GR., SCH.). Wird von Zink und Essigsäure zu 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(4)-amid reduziert (W.). Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 150° 9-Imino-fluoren-carbonsäure-(4)-amid (s. u.) (W.).

Imid des Amids, 9-Imino-fluoren-carbonsäure-(4)-amid $C_{14}H_{10}ON_2 = HN:C_{13}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid und alkoh. Ammoniak bei 150° (WEGERHOFF, *A.* **252**, 30). — Prismen (aus heißem Wasser). F: 220—221°.

Oxim des Amids, 9-Oximino-fluoren-carbonsäure-(4)-amid $C_{14}H_{10}O_2N_2 = HO \cdot N:C_{13}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Amid und Hydroxylamin (WEGERHOFF, *A.* **252**, 29). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 272°. Äußerst schwer löslich in Alkohol.

9-Acetyloximino-fluoren-carbonsäure-(4)-amid $C_{16}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{13}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem 9-Oximino-fluoren-carbonsäure-(4)-amid und Essigsäureanhydrid bei 150° (WE., *A.* **252**, 29). — Prismatische Krystalle. F: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol.

Fluorenon-carbonsäure-(4)-nitril, 4-Cyan-fluorenon $C_{14}H_7ON = O:C_{13}H_7 \cdot CN$. *B.* Aus dem Amid der Fluorenon-carbonsäure-(4) durch Destillation (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 314). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 44° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich gut in Benzol und Äther; unlöslich in Alkalien und Säuren. — Erhitzen mit $90^0/_0$iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad liefert das Säureamid zurück.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_3$.

1. ***10-Oxo-anthracen-dihydrid-(9.10)-carbonsäure-(1), Anthron-(9)-carbonsäure-(4)*** bezw. ***10-Oxy-anthracen-carbonsäure-(1), Anthranol-(9)-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Erwärmen von Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2′) (Bd. IX, S. 928) mit konz. Schwefelsäure auf 100° oder besser durch Erhitzen von 11 g der Lactonsäure der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.2′) $C_6H_4<^{CO}_{CH-C_6H_4\cdot CO_2H}>O$ (Syst. No. 2619) mit 5—6 ccm 50%iger Jodwasserstoffsäure und 0,9 g rotem Phosphor auf 210—220° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 255). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 252—253°. Sehr löslich in Alkohol und Äther. — Geht durch Oxydation in Anthrachinon-carbonsäure-(1) (S. 834) über.

[Formeln: $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C_6H_3\cdot CO_2H$ bezw. Anthranol mit CO_2H und OH]

2. ***9-Oxo-anthracen-dihydrid-(9.10)-carbonsäure-(2), Anthron-(9)-carbonsäure-(2)*** bezw. ***9-Oxy-anthracen-carbonsäure-(2), Anthranol-(9)-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Stehenlassen von Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) mit konz. Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **309**, 121). — Hellgelbe Krystalldrusen (aus verd. Alkohol). F: 305—310°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Benzol. — Liefert bei der Oxydation in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat Anthrachinon-carbonsäure-(2) (S. 835). Bei der Reduktion mit Zinkstaub + Ammoniak entsteht Anthracen-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 705).

[Formeln: $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C_6H_3\cdot CO_2H$ bezw. Anthranol mit OH und CO_2H]

x.x-Dinitro-anthron-(9)-carbonsäure-(2) bezw. **x.x-Dinitro-anthranol-(9)-carbonsäure-(2)** $C_{15}H_8O_7N_2 = O_2N\cdot C_6H_3<^{CO}_{CH_2}>C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_3\left\{^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von x.x-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) (Bd. IX, S. 929) mit konz. Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **309**, 123). — Rötlichgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

3. ***a-Oxo-β-diphenylen-propionsäure, Diphenylenbrenztraubensäure, Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure, „Fluorenoxalsäure"*** $C_{15}H_{10}O_3 = {}^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. ${}^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C:C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Fluoren, Oxalester und Natriumäthylat beim Stehen in Benzol (WISLICENUS, *B.* **33**, 771) oder Kochen in Alkohol (THIELE, *B.* **33**, 852); durch Erwärmen des Esters mit 10%iger Natronlauge auf 60° erhält man die Säure neben Fluoren (WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 760). — Gelbe Prismen mit 1 H_2O (aus Eisessig). Wird bei 120° wasserfrei; schmilzt bei 150—151° unter Zerfall in Fluoren, CO und CO_2 (W., D.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol (W., D.). — Reagiert mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Bildung des Phenylhydrazons $C_{13}H_9\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2048) (W., D.).

Äthylester $C_{17}H_{14}O_3 = C_{13}H_9\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 74—76° (WISLICENUS, *B.* **33**, 772). Sehr leicht löslich, außer in Petroläther (W.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung vorübergehend rot (W.). — Zerfällt oberhalb 200° unter Bildung von Fluoren (W., DENSCH, *B.* **35**, 760). — Gibt mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung [9-Methyl-fluorenyl-(9)]-glyoxylsäure-äthylester ${}^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (W., D.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung wird α-Benzoyloxy-fluorenylidenessigsäure-äthylester ${}^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C:C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 366) gebildet (W., D.). Durch Einw. von Diazobenzol in alkal. Lösung entsteht Fluorenon-phenylhydrazon (Syst. No. 1963) (W., D.).

Oxim des Äthylesters $C_{17}H_{15}O_3N = C_{13}H_9\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure-äthylester und Hydroxylamin in wäßr. Alkohol (WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 761). — Krystalle (aus Benzol durch Petroläther). F: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_3$.

1. ***γ-Oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-benzoyl-acrylsäure, Benzal-benzoyl-essigsäure, α-Benzoyl-zimtsäure, Chalkon-α-carbonsäure***[1] $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Sättigen eines auf 0° abgekühlten Gemisches von 10 g Benzoylessigsäureäthylester und 5 g Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff; man läßt 24 Stdn. stehen, löst das Produkt in Äther, dunstet die mit Wasser und dann mit Soda gewaschene und über K_2CO_3 getrocknete äther. Lösung ein und rektifiziert den Rückstand im Vakuum (PERKIN, *Soc.* **47**, 259). Der Äthylester entsteht auch beim Stehen molekularer Mengen Benzoylessigsäureäthylester und Benzaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin unter Kühlung oder besser in Gegenwart von Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 720). Aus der Lösung von Natriumphenolat in der äther. Lösung des Benzal-benzoyl-essigsäure-äthylesters scheidet sich beim Stehen das Natriumsalz der Benzal-benzoyl-essigsäure ab, das mit verd. Salzsäure zersetzt wird (R., *Soc.* **95**, 116). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154—155° (Zers.).

Äthylester $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Soc.* **47**, 260; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 254). F: 98—99° (PERKIN, *Soc.* **47**, 260). Wenig löslich in kaltem Methylalkohol (P.). — Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° in CO_2, Benzaldehyd und Acetophenon gespalten (P.). Wird beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat in Benzoesäureäthylester und Zimtsäureäthylester gespalten (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1267). Gibt mit Thiophenol in Gegenwart von Piperidin in Benzol β-Phenylmercapto-β-phenyl-α-benzoyl-propionsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1417) (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 465). Reagiert beim Kochen mit salzsaurem Benzamidin in Gegenwart von Natriumäthylatlösung unter Bildung von Äthylbenzoat, 6-Oxo-2.4-diphenyl-pyrimidintetrahydrid (Syst. No. 3572) und 6-Oxo-2.4-diphenyl-5-benzoyl-pyrimidintetrahydrid (Syst. No. 3603) (R., *Soc.* **83**, 721).

[3-Nitro-benzal]-benzoyl-essigsäure-äthylester, 3-Nitro-α-benzoyl-zimtsäure-äthylester $C_{18}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von 3-Nitro-benzaldehyd und Benzoylessigsäureäthylester mit Chlorwasserstoff bei 0° oder durch Zusatz von wenig Piperidin zu einer konz. alkoh. Lösung der beiden Komponenten (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 722). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 107—108°. — Reagiert mit Benzamidin unter Bildung von Äthylbenzoat und 6-Oxo-2-phenyl-4-[3-nitro-phenyl]-pyrimidintetrahydrid.

2. ***γ-Oxo-γ-phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-α-propylen, Chalkon-carbonsäure-(2)***[1] $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der absol.-alkoh. Lösung von 3-Phenacyl-phthalid $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)}{CO}>O$ (Syst. No. 2483) mit K_2CO_3 und Erhitzen des entstandenen Kaliumsalzes mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 110° (FULDA, *M.* **20**, 706, 709, 710). — Gelbliches, nicht erstarrendes Öl.

3. ***γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxo-β.γ-diphenyl-crotonsäure, β-Phenyl-β-benzoyl-acrylsäure, Desylidenessigsäure, β-Benzoyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus β.γ-Dibrom-β.γ-diphenyl-butyrolacton (Syst. No. 2467) in Alkohol und methylalkoholischem Kali unter Kühlung (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 176). Aus dem Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-vinylessigsäure, dem „labilen β.γ-Diphenyl-crotonlacton" (Syst. No. 2468), in alkoh. Lösung durch Oxydation mit $2^1/_2$%iger, mit $MgSO_4$ versetzter Permanganatlösung bei 0° bis —5° (TH., ST., *A.* **319**, 169). Aus dem Lacton der γ-Brom-γ-oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure (γ-Brom-β.γ-diphenyl-crotonlacton) beim Schütteln der äther. Lösung mit Wasser (TH., ST., *A.* **319**, 174). Aus α-Brom-β.γ-diphenyl-crotonlacton in alkoh. Lösung beim Kochen mit geringem Überschusse an methylalkoholischem Kali (TH., ST., *A.* **319**, 171). Durch Oxydation von Anhydroaceton-benzil (Bd. VIII, S. 201) mit Natriumhypobromitlösung (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 132). Bei 2-stdg. Erhitzen von Desylidenmalonsäure (S. 889) auf 190° (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 138; TH., ST., *A.* **319**, 180).

Existiert in zwei Formen; die eine (α-Form), aus Benzol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes krystallisiert, schmilzt bei 139°; sie erstarrt unter Umwandlung in die β-Form und

[1]) Bezifferung des Chalkons in diesem Handbuch s. Bd VII, S. 478.

bei abermaligem Erhitzen wird daher deren Schmelzpunkt 167° beobachtet (TH., ST.). Ein Gemisch beider Formen zu annähernd gleichen Teilen schmilzt bei 167° (TH., ST.). Erhitzt man die α-Form eine Zeitlang auf 130—135°, so geht sie in die β-Form über; löst man die β-Form in verd. Ammoniak, so fällt aus der Lösung beim Ansäuern die α-Form aus (TH., ST.).

Desylidenessigsäure entfärbt nicht sofort sodaalkalische Permanganatlösung (TH., ST.). Bei der Einw. von wenig Natriumamalgam in Wasser entsteht Desylessigsäure, durch mehr Natriumamalgam γ-Oxy-β.γ-diphenyl-buttersäure (isoliert als Lacton, s. Syst. No. 2467) (J., L., *Soc.* **71**, 155). Beim Kochen mit viel verkupfertem Zinkstaub in verd. Sodalösung (TH., ST.) oder mit Zinkstaub in Eisessig (J., L.) entsteht Desylessigsäure. Kocht man Desylidenessigsäure einige Minuten mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 2,0), so entstehen Desylessigsäure und das Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-crotonsäure („stabiles β.γ-Diphenyl-crotonlacton") (Syst. No. 2468); bei 4-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und amorphem Phosphor erhält man β.γ-Diphenyl-buttersäure (J., L.). Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge wird Desoxybenzoin gebildet (J., L.). Das Silbersalz liefert mit Methyljodid den Methylester (s. u.) (TH., ST.). — $AgC_{16}H_{11}O_3$. Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (J., D., *Soc.* **67**, 139).

Methylester $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Desylidenessigsäure und CH_3I in der Kälte (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 177, 179). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 89°.

4. ***α-Oxo-γ.γ-diphenyl-α-propylen-β-carbonsäure, β-Oxo-α-benzhydryl-acrylsäure, Benzhydrylketencarbonsäure*** $C_{16}H_{12}O_3 = OC:C[CH(C_6H_5)_2]\cdot CO_2H$.

β-Äthoxy-β-benzhydryloxy-α-benzhydryl-acrylsäure-äthylester $C_{33}H_{32}O_4 = [(C_6H_5)_2CH\cdot O](C_2H_5\cdot O)C:C[CH(C_6H_5)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Diphenylbrommethan auf eine äther. Lösung des Reaktionsproduktes aus Benzalmalonsäurediäthylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **34**, 143). — Platten (aus absol. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, löslich in Alkohol, Äther. — Wird durch siedende alkoh. Kalilauge, sowie durch siedende verd. Schwefelsäure nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° entsteht neben anderen Produkten β.β-Diphenyl-propionsäure.

β-Äthoxy-β-acetoxy-α-benzhydryl-acrylsäure-äthylester $C_{22}H_{24}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C:C[CH(C_6H_5)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben einer flüssigen isomeren Verbindung durch Einw. von etwas überschüssigem Acetylchlorid auf die äther. Lösung des Reaktionsproduktes aus Benzalmalonsäurediäthylester und Phenylmagnesiumbromid (KOHLER, *Am.* **34**, 140). — Platten (aus Alkohol). F: 92°. — Wird von Natriumäthylat in alkoh. Lösung in β.β-Diphenyl-isobernsteinsäure-diäthylester verwandelt. Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther entsteht neben anderen Produkten β.β-Diphenyl-isobernsteinsäure-diäthylester.

β-Äthoxy-β-benzhydryloxy-α-benzhydryl-acrylsäure-nitril $C_{31}H_{27}O_2N = [(C_6H_5)_2CH\cdot O](C_2H_5\cdot O)C:C[CH(C_6H_5)_2]\cdot CN$. *B.* Entsteht neben α-Cyan-acetessigester (Bd. III, S. 796) durch Einw. von Acetylchlorid auf die Magnesiumverbindung aus Phenylmagnesiumbromid und festem α-Cyan-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 894) in siedendem Benzol (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 345). Aus Diphenylbrommethan und dem Produkt aus Phenylmagnesiumbromid und festem α-Cyan-zimtsäure-äthylester in siedendem Äther (K., R., *Am.* **33**, 348). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Eisessig, löslich in siedendem Alkohol und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 225° entstehen β.β-Diphenyl-propionsäure, Benzhydroläther (Bd. VI, S. 679), Alkohol und CO_2.

5. ***α-Oxo-β-diphenylen-propan-α-carbonsäure, α-Oxo-β-diphenylen-buttersäure, Methyl-diphenylen-brenztraubensäure, [9-Methyl-fluorenyl-(9)]-glyoxylsäure, „Methylfluorenoxalsäure"*** $C_{16}H_{12}O_3 = \begin{smallmatrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{smallmatrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{18}H_{16}O_3 = \begin{smallmatrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{smallmatrix}\!\!>C(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen einer alkoh. Lösung des Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure-äthylesters mit der berechneten Menge Natrium und überschüssigem Methyljodid (WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 762). — Öl. Kp_{12}: 210—215°. — Wird von siedender 20%iger Natronlauge in 9-Methyl-fluoren und Oxalsäure gespalten.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_3$.

1. ***γ-Oxo-α.δ-diphenyl-α-butylen-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-phenacetyl-acrylsäure, Cornicularsäure*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Phenyl-γ-benzal-crotonlacton (Cornicularlacton) $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:CH\cdot C:CH\cdot C_6H_5 \\ CO\text{——}O \end{matrix}$ (Syst. No. 2469) mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Sodalösung (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 220) oder mit wäßr. Natronlauge (SPIEGEL, *A.* **219**, 23). Beim Erwärmen der Lactonsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(CO_2H):C\cdot CH:C\cdot C_6H_5 \\ O\text{——}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2619) mit Alkalien (SP., *A.* **219**, 23). — Tafeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 123° (SP.). Zerfließt in Alkohol (SP.); leicht löslich in Methylalkohol und Benzol, schwer in verd. Essigsäure, Ameisensäure und CS_2, sehr wenig in Ligroin oder Wasser (TH., R.). Die farblose Lösung in Soda wird durch Ätzkali gelb gefärbt und reagiert dann mit Diazobenzolsulfonsäure; durch NH_4Cl-Lösung wird die gelbe alkal. Lösung entfärbt (TH., R.). — Cornicularsäure geht beim Erhitzen in Cornicularlacton über (SP.). Ammoniakalisch-alkalische Silberlösung wird rasch reduziert (TH., R.). Wird von Zinkstaub und Natronlauge in Dihydrocornicularsäure $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (S. 768) übergeführt (SP.). Beim Kochen mit $3^0/_0$iger methylalkoholischer Salzsäure entstehen der Methylester (s. u.) und Cornicularlacton (TH., R.). Das Silbersalz liefert beim Kochen mit Methyljodid in Äther glatt den Methylester (TH., R.). — $NaC_{17}H_{13}O_3 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (TH., R.). — Silbersalz. Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser (TH., R.).

Methylester $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen des Silbersalzes der Cornicularsäure mit CH_3I in absol. Äther (TH., R., *A.* **306**, 221). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 95°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Methylalkohol. — Liefert mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung 6-Oxo-5-phenyl-3-benzyl-pyridazindihydrid (Syst. No. 3573). Mit Benzaldehyd in Gegenwart von Pyridin entsteht Benzalcornicularsäuremethylester $C_6H_5\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Syst. No. 1305).

2. ***β-Oxo-α.δ-diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure (?), Phenyl-cinnamoyl-essigsäure (?), α-Phenyl-γ-benzal-acetessigsäure (?)*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Behandeln einer alkal. Lösung von Pulvinon $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ O\text{——}CO \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot C(OH):C\cdot C_6H_5 \\ O\text{————}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2484) mit Natriumamalgam (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 283). — Blättchen (aus Eisessig). F: 220—221°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, mäßig in heißem Wasser, wenig in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol.

3. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-α-butylen-β-carbonsäure, α-Benzal-β-benzoyl-propionsäure, α-Phenacyl-zimtsäure*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 171°*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem bei 150° schmelzenden Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:CH\cdot C:CH\cdot C_6H_5 \\ O\text{——}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2469) beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge [neben der isomeren Säure vom Schmelzpunkt 127° (S. 780) und anderen Produkten] oder glatter (ohne Isomeres) beim Kochen der alkoh. Lösung des genannten Lactons mit wäßr. Sodalösung (THIELE, *A.* **306**, 159). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 171°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalicarbonaten farblos; die Lösungen werden durch Ätzalkalien intensiv gelb gefärbt, auf Zusatz von viel starker Lauge fallen Salze [wahrscheinlich vom Typus $C_6H_5\cdot C(OMe):CH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2Me$] als gelbe, in Alkohol leicht lösliche Öltröpfchen aus. CO_2 oder Ammoniumsalze entfärben die gelben Lösungen wieder. — Beim Kochen mit Acetanhydrid oder durch Lösen in konz. Schwefelsäure oder auf Zusatz von konz. Schwefelsäure zur Lösung der Säure in Acetanhydrid bildet sich wieder das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure. — $AgC_{17}H_{13}O_3$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{17}H_{13}O_3)_2$. Weißer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

Methylester $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim 3-stdg. Erhitzen des Silbersalzes der α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 171° mit überschüssigem Methyljodid auf 90—100° (THIELE, *A.* **306**, 161). — Krystallkrusten (aus Benzol und Petroläther), Prismen (aus Methylalkohol). F: 79,5—80°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Methylalkohol, sehr wenig in Ligroin. Die alkoh.

Lösung des Esters wird durch Natriumalkylat hochgelb gefärbt. — Liefert mit Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol 6-Oxo-3-phenyl-5-benzal-pyridazintetrahydrid (Syst. No. 3573).

Semicarbazon des Methylesters $C_{19}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (THIELE, *A.* **306**, 162). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 179°. Unlöslich in Wasser. Regeneriert bei vorsichtiger Behandlung mit Mineralsäuren den α-Phenacyl-zimtsäure-methylester.

β-Brom-α-phenacyl-zimtsäure $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:CBr\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Sowohl aus dem bei 150° schmelzenden Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure (Syst. No. 2469) wie aus α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 171° durch Bromieren in Eisessig in der Kälte (THIELE, MAYR, *A.* **306**, 173). — Weiße Krystallwarzen (aus Benzol). Schmilzt bei 137° (unter Gelbfärbung und Gasentwicklung), wird dann wieder fest und schmilzt nun bei etwa 200°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Die mit Soda bereitete farblose Lösung wird durch Ätzkali gelb gefärbt, entfärbt sich aber auf Zusatz von NH_4Cl oder bei längerem Stehen von selbst unter Bildung von 2.5-Diphenyl-furan-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2582); dieselbe Säure entsteht durch Erhitzen der β-Brom-α-phenacyl-zimtsäure unter HBr-Verlust. Geht durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 171° über.

b) ***α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 127°*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bildet sich neben α-Phenacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 171°, wenn das bei 150° schmelzende Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure mit alkoh. Kalilauge aufgespalten wird (THIELE, *A.* **306**, 163). — Weiße Nadeln (aus Benzol durch Petroläther). F: 127°. Leichter löslich als die α-Phenylacyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 171°. Verhält sich gegen Soda und Alkali wie die isomere Säure. — Geht mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure in das bei 163° schmelzende Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure (Syst. No. 2469) über.

4. ***δ-Oxo-γ.δ-diphenyl-β-butylen-β-carbonsäure, β-Phenyl-β-benzoyl-methacrylsäure, α-Desyliden-propionsäure*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben Diphenylmaleinsäure durch Oxydation von α-Methyl-anhydroacetonbenzil (Bd. VIII, S. 202) mit alkal. Kaliumhypobromitlösung (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 289). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 174,5°. Wenig löslich in verd. Ammoniak. — Bei Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht α-Methyl-β.γ-diphenyl-crotonlacton (Syst. No. 2468).

5. ***γ-Oxo-α.α-diphenyl-α-butylen-β-carbonsäure, β.β-Diphenyl-α-acetyl-acrylsäure, α-Diphenylmethylen-acetessigsäure*** $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C[:C(C_6H_5)_2]\cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Diphenyldichlormethan mit Kupferacetessigester in der 5-fachen Menge Benzol und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit siedender alkoh. Kalilauge (KLAGES, FANTO, *B.* **32**, 1435). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°. — Bei 150° tritt lebhafte Zersetzung ein. Geht bei der Destillation im Vakuum in Diphenylmethylen-aceton (Bd. VII, S. 491) über. — Silbersalz. F: 169—170°. Zersetzt sich leicht am Licht.

Äthylester $C_{19}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C[:C(C_6H_5)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — F: 76°; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot (K., F., *B.* **32**, 1434). — Ist gegen Brom in CS_2 in der Kälte indifferent (K., F.). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig wird 3-Methyl-1-phenyl-4-diphenylmethylen-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3573) gebildet (K., F.).

Oxim des Äthylesters $C_{19}H_{19}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C[:C(C_6H_5)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in alkoh. Lösung (K., F., *B.* **32**, 1434). — Krystalle. F: 136—138°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

5. **δ-Oxo-γ-methyl-α.δ-diphenyl-α-butylen-β-carbonsäure, α-Benzal-β-benzoyl-buttersäure** $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von α-Phenacyl-zimtsäure-methylester (S. 779) mit CH_3I und 2 At.-Gew. Natrium in absolut-alkoholischer Lösung bei 50—60° und Verseifen des entstandenen Methylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, *A.* **306**, 168). — Nädelchen (aus Benzol). F (unscharf): 183—185° (schon bei 160—165° Gelbfärbung). In Lösungsmitteln schwerer löslich als α-Phenacyl-zimtsäure, sehr wenig löslich in siedendem Benzol. Die Lösung in Soda ist farblos; durch Ätzkali wird sie, besonders in Gegenwart von Alkohol, gelb gefärbt; Chlorammonium entfärbt die gelben Lösungen. — Wird durch schwefelsäurehaltiges Acetanhydrid in das Lacton der γ-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-α-benzal-vinylessigsäure (Syst. No. 2469) übergeführt. — $NaC_{18}H_{15}O_3 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln.

Methylester $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure beim Stehen mit Methyljodid (THIELE, *A.* **306**, 170). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 90—91°.

6. β-Styryl-γ-benzoyl-buttersäure, γ-Benzal-β-phenacyl-buttersäure, β-Styryl-β-phenacyl-propionsäure (Cinnamalacetophenon-Essigsäure) $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Cinnamalacetophenon-Malonsäure (S. 890) auf 165—170° (VORLÄNDER, *B.* **36**, 2340; STAUDINGER, *C.* **1903 II**, 944; V., ST., *A.* **345**, 220). — Nadeln (aus Eisessig, Ligroin oder verd. Alkohol). F: 125° (ST.; V., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, schwer in heißem Wasser und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther (V., ST.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure und Phenacyl-bernsteinsäure (V.; ST.; V., ST.).

Äthylester $C_{21}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Cinnamalacetophenon-Essigsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (STAUDINGER, *C.* **1903 II, 944**; VORLÄNDER, ST., *A.* **345**, 222). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76° (ST.; V., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser und Petroläther (V., ST.).

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. [3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-essigsäure, [Phenyl-indonyl]-essigsäure $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_4{<}^{CO}_{C(C_6H_5)}{>}C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 4—5-stdg. Einw. kalter konz. Schwefelsäure auf γ.γ-Diphenyl-itaconsäure, neben dem Lacton der [3-Oxy-3-phenyl-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure $C_6H_4{<}^{CO}_{C(C_6H_5)}{>}CH \cdot CH_2 \cdot CO$ (mit O-Brücke von $C(C_6H_5)$ zu CO) (Syst. No. 2484) (STOBBE, VIEWEG, *B.* **35**, 1728). Durch Lösen dieses Lactons in Ätzalkalien (ST., V., *B.* **35**, 1736). — Orangegelbe pyroelektrische Prismen (aus Benzol). F: 167,5° (ST., V.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser (ST., V.). Absorptionsspektrum: ST., *B.* **41**, 4382; *A.* **370**, 98; ST., SEYDEL, *A.* **370**, 138. Basizität gegen starke Säuren: ST., SEY., *A.* **370**, 141. In konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe löslich (ST., SEY.). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung entsteht 2-Benzoyl-benzoesäure (ST., V.). Mit Brom bilden sich 2 isomere krystallinische, farblose Verbindungen $C_{17}H_{11}O_3Br$ (ST., V.; vgl. GOLLÜCKE, Dissertation [Leipzig 1905], S. 61). — $AgC_{17}H_{11}O_3$. Gelb, lichtbeständig (ST., V.). — Calciumsalz. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol); unlöslich in Wasser (ST., V.). — $Ba(C_{17}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. Orangerote Nadeln; ist wasserfrei braun gefärbt (ST., V.). — Quecksilbersalz. Orangegelbe Prismen (ST., V.).

Semicarbazon $C_{18}H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_9H_4(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218—220° (Zers.) (STOBBE, VIEWEG, *B.* **35**, 1730). Absorptionsspektrum: ST., *B.* **41**, 4382.

Methylester $C_{18}H_{14}O_3 = O:C_9H_4(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der [3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-essigsäure durch vierstündiges Kochen mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und Aceton (STOBBE, SEYDEL, *A.* **370**, 140). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108,5°. Absorptionsspektrum: ST., SEY., *A.* **370**, 138. Basizität gegen starke Säuren: ST., SEY., *A.* **370**, 141.

Äthylester $C_{19}H_{16}O_3 = O:C_9H_4(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. kalter konz. Schwefelsäure auf eine Lösung von γ.γ-Diphenyl-itaconsäuremono- oder -diäthylester in Petroläther, neben [3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-essigsäure (STOBBE, VIEWEG, *B.* **35**, 1730). — Orangefarbene trikline Pyramiden vom Schmelzpunkt 81,5° (aus Petroläther); rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 77° (aus Alkohol oder Benzol); durch Schmelzen geht die trikline in die rhombische Modifikation über (ST., V.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 357).

2. α-[3-Oxo-1-phenyl-inden-(1)-yl-(2)]-propionsäure, α-[Phenyl-indonyl]-propionsäure $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_4{<}^{CO}_{C(C_6H_5)}{>}C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Lacton der α-[3-Oxy-3-phenyl-hydrindon-(1)-yl-(2)]-propionsäure (Syst. No. 2484), aus α-Me-

thyl-γ.γ-diphenyl-itaconsäure (Bd. IX, S. 951) und konz. Schwefelsäure (STOBBE, GOLLÜCKE, *B.* **39**, 1067). Beim Lösen des genannten Lactons in Natronlauge (ST., G.). — Orangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 168°. In konz. Schwefelsäure schwarzgrün löslich.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_3$.

1. ***a.δ- oder a.β-Dibenzal-lävulinsäure*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot CO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Angelicalacton $CH_3\cdot C\lessgtr^{CH\cdot CH_2}_{O\cdot CO}$ (Syst. No. 2460) und Benzaldehyd durch Kondensation mittels methylalkoholischen Kalis (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 190). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 175—176° (vorher erweichend). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, die nach einiger Zeit in schönes Rot übergeht.

2. ***2.4-Diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot C\lessgtr^{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}_{CH\text{———}CO}\gtrless CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{20}O_3 = O:C_6H_5(C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Acetessigester mit einer Lösung von 2 g Benzalacetophenon in wenig Alkohol und einer Lösung von 0,2 g Natrium in 6 ccm absol. Alkohol (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 58). Aus Acetessigester-Benzalacetophenon (S. 834) durch Einw. von Natriumäthylatlösung oder von Salzsäure (KN., *B.* **35**, 398). — F: 111—112° (KN.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin, kaltem Alkohol und kaltem Äther (KN.). — Geht beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° in 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) über (KN., SCH.).

3. ***2.3-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-essigsäure-(1), [5-Oxo-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-yl]-essigsäure*** $C_{19}H_{16}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2 \searrow \\ \Vert \quad\quad CO \\ C_6H_5\cdot C\text{—}CH\swarrow CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch kurze Erhitzung der α-Anhydrobenzillävulinsäure (Syst. No. 1419) oder des Lactons der β-Anhydrobenzillävulinsäure (Syst. No. 2485) mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) (JAPP, MURRAY, *Soc.* **71**, 150). — Prismen. F: 126—127°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Wird durch Natriumhypobromit in alkal. Lösung zu Diphenylfumarsäure und Diphenylmaleinsäure oxydiert. — $AgC_{19}H_{15}O_3$.

Oxim $C_{19}H_{17}O_3N = HO\cdot N:C_5H_3(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen der Säure mit Hydroxylamin in wäßr. Lösung (JAPP, MURRAY, *Soc.* **71**, 151). — Krystallwarzen. F: 183—184°. — Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser unlöslich. — $AgC_{19}H_{16}O_3N$.

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_3$.

1. ***2-a-Naphthoyl-benzoesäure*** $C_{18}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthalin mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (ADOR, CRAFTS, *Bl.* [2] **34**, 531) in CS_2 (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 448; GRAEBE, *A.* **340**, 251). — *Darst.* Das geschmolzene und nach dem Erkalten gepulverte Gemisch von 50 g Phthalsäureanhydrid und 65 g Naphthalin versetzt man mit 115 g Benzol und 100 g $AlCl_3$, rührt 8 Stdn., zersetzt das Produkt mit Wasser und destilliert die Kohlenwasserstoffe mit Dampf ab; nach Abgießen der wäßr. Schicht behandelt man den Rückstand mit Sodalösung im Dampfstrom, bis die Umsetzung in das Natriumsalz der 2-α-Naphthoyl-benzoesäure und Tonerde beendet ist und fällt die filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure; zur Reinigung verreibt man die Rohsäure mit 2 Tln. Eisessig, saugt ab und krystallisiert den getrockneten Rückstand aus Toluol um (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3633; vgl. auch HELLER, D. R. P. 193961; *C.* **1908** I, 1113). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 173,5° (A., CR.). Fast unlöslich in kochendem Wasser (A., CR.). Löslich in 12 Tln. siedendem Chloroform; 100 Tle. Chloroform lösen bei 15° 4,4 Tle. (GR.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1171). — Liefert beim Erhitzen auf 275° Naphthanthrachinon (Bd. VII, S. 826) (H., SCH.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedender alkal. Lösung Diphthalylsäure (S. 910) (GR.). Die Kalischmelze liefert α-Naphthoesäure (bezw. Naphthalin) und Benzoesäure (GR., MONTFORT, *B.* **29**, 826; GA., CO., *B.* **33**, 448, 719).

Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (ELBS, *B.* **19**, 2209), bei 45—50° (H., SCH.) entsteht Naphthanthrachinon (vgl. *Schultz, Tab.* No. 758). Naphthanthrachinon entsteht auch beim Erhitzen der 2-α-Naphthoyl-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 200°; läßt man auf 2 Mol.-Gew. Säure 1 Mol.-Gew. PCl_5 in Benzol einwirken, so wird das Anhydrid $C_{36}H_{22}O_5$ (s. u.) gebildet (GR.). Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht das Oximanhydrid $C_{10}H_7 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CO$ / N——O (Syst. No. 4286) (GR., M.). 2-α-Naphthoyl-benzoesäure liefert mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure den Methylester $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (s. u.) (Go., L.). Derselbe Methylester entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Säure (Go., L.). Löst man 2-α-Naphthoyl-benzoesäure durch Erwärmen in PCl_3 und behandelt das entstandene Chlorid mit Methylalkohol, so erhält man den Pseudomethylester $C_6H_4 <^{C(C_{10}H_7)(O \cdot CH_3)}_{CO} > O$ (Syst. No. 2517) (Go., L.)[1].

Bariumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (A., CR.).

Methylester $C_{19}H_{14}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1236; EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 69. — *B.* Aus 2-α-Naphthoyl-benzoesäure durch Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure oder durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1171, 1173; vgl. auch GRAEBE, *A.* **340**, 252). Aus dem Silbersalz der 2-α-Naphthoyl-benzoesäure mit Methyljodid (Go., L., *M.* **25**, 1173). — Lichtgelbe monokline (PELIKAN, *M.* **25**, 1172) Krystalle (aus Methylalkohol). F: 117—120° (Go., L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die bei längerem Stehen in Rot übergeht (Go., L.).

Pseudomethylester, 3-Methoxy-3-α-naphthyl-phthalid $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_4 <^{C(C_{10}H_7)(O \cdot CH_3)}_{CO} > O$ s. Syst. No. 2517.

Äthylester $C_{20}H_{16}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 123—124° (GRAEBE, *A.* **340**, 252).

[2-α-Naphthoyl-benzoesäure]-anhydrid $C_{36}H_{22}O_5 = (C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ oder **Bis-[3-α-naphthyl-phthalidyl-(3)]-äther** $C_{36}H_{22}O_5 = \left[C_6H_4 <^{C(C_{10}H_7)}_{CO} > O\right]_2 O$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-α-Naphthoyl-benzoesäure in Benzol mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 (GRAEBE, *A.* **340**, 253). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 217°. — Wird nur schwierig von wäßr. Alkalien angegriffen. Alkoholische Kalilauge bildet die Säure zurück. Wäßr. Ammoniak führt erst bei 130° in das Ammoniumsalz der 2-α-Naphthoyl-benzoesäure über.

2-α-Naphthoyl-benzoesäure-amid $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 10 g 2-α-Naphthoyl-benzoesäure in 100 ccm Benzol mit 9 g PCl_5 und leitet dann unter Kühlung NH_3 ein (GRAEBE, *A.* **340**, 254). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 215°; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Benzol (G., *A.* **340**, 254). — Liefert durch Einw. von Natriumhypochlorit oder -hypobromit [2-Amino-phenyl]-α-naphthyl-keton (Syst. No. 1873) (G., *B.* **29**, 826; *A.* **340**, 254).

3.6-Dichlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure $C_{18}H_{10}O_3Cl_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 25 g Naphthalin mit 18 g [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid in 160 g CS_2 bei Gegenwart von 30 g $AlCl_3$ (GRAEBE, PETER, *A.* **340**, 264). — F: 207,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Gibt bei der Oxydation 3.6-Dichlor-benzil-dicarbonsäure-(2.2') (S. 912), bei der Natronschmelze α-Naphthoesäure. Wird durch konz. Schwefelsäure bei 100° in eine Dichlornaphthanthrachinonsulfonsäure (Syst. No. 1573) übergeführt.

Methylester $C_{19}H_{12}O_3Cl_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen der 3.6-Dichlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (G., P., *A.* **340**, 265). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 144°.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure $C_{18}H_8O_3Cl_4 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 25 g [Tetrachlorphthalsäure]-anhydrid mit 25 g Naphthalin in 160 g CS_2 bei Gegenwart von 30 g $AlCl_3$ (GRAEBE, PETER, *A.* **340**, 260). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 229°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Gibt bei der Natronschmelze α-Naphthoesäure. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur entsteht eine Sulfonsäure der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure (Syst. No. 1589). — $NaC_{18}H_7O_3Cl_4 + 4 H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 70, 80.

Methylester $C_{19}H_{10}O_3Cl_4 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen der Säure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung (G., P., *A.* **340**, 261). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 130°.

[3.4.5.6-Tetrachlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure]-chlorid $C_{18}H_7O_2Cl_5 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot COCl$ oder **3.4.5.6.7-Pentachlor-3-α-naphthyl-phthalid** $C_{18}H_7O_2Cl_5 = C_6Cl_4<^{CCl(C_{10}H_7)}_{CO}>O$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. 3.4.5.6-Tetrachlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure mit 1 Tl. PCl_5 im geschlossenen Rohr auf 150° (GRAEBE, PETER, *A.* **340**, 263). — Krystalle (aus Benzol). F: 214°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

2. ***2-β-Naphthoyl-benzoesäure*** $C_{18}H_{12}O_3 = C_{10}H_7\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-[1-Chlor-4-brom-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{10}O_3ClBr = C_{10}H_5ClBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 20 g 2-[4-Brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure in wenig Benzol mit 23 g PCl_5 und Zersetzung des entstehenden Chlorids mit Wasser (ORCHARDSON, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 119). — Krystalle (aus Eisessig). F: 180°.

3. ***2.3-Diphenylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_{18}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CH(CO_2H) \\ \vdots \quad \| \\ C_6H_4\cdot C\text{———}CH_2 \end{matrix} > CO$$

Äthylester $C_{20}H_{16}O_3 = O:C_{17}H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 2, 9, 11. — *B.* Beim Kochen von Phenanthroxylenacetessigsäureäthylester $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$ (S. 840) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, STREATFEILD, *B.* **16**, 277, 819; *Soc.* **43**, 29; JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 9). Aus Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylester $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5) \\ C_6H_4\cdot C(OH)\text{——}CH_2 \end{matrix}>CO$ (Syst. No. 1420) mit Zink und alkoh. Salzsäure (J., K., *Soc.* **59**, 8). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (J., ST.). — Gibt beim Erhitzen ein Sublimat, das aus der Verbindung $C_{17}H_{12}O$ (vielleicht $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CH_2 \\ C_6H_4\cdot C\cdot CH_2 \end{matrix}>CO$, s. bei Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylester, Syst. No. 1420) besteht (J., ST.; vgl. J., KL., *Soc.* **59**, 2). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Phenanthrenchinon (J., ST.). Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht Phenanthren-diessigsäure-(9.10) (Bd. IX, S. 960) (J., ST.; vgl. J., KL., *Soc.* **59**, 2, 11). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol im Druckrohr bei 100° ein Phenylhydrazon $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \\ C_6H_4\cdot C\text{————}CH_2 \end{matrix}>C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2048) (J., K., *Soc.* **59**, 9).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{21}H_{18}O_3$.

1. ***2-Phenyl-4-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C<^{CH_2\cdot CH(C_6H_5)}_{CH\text{———}CO}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{22}O_3 = O:C_6H_5(C_6H_5)(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-styryl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Acetessigester-Dibenzalaceton) (Syst. No. 1419) durch Sättigen der Chloroformlösung mit Chlorwasserstoff oder durch Erhitzen mit 10 Tln. 10%iger Natronlauge (KNOEVENAGEL, *B.* **35**, 396). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Äther und Ligroin.

2. ***4-Phenyl-2-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*** $C_{21}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot C<^{CH_2\cdot CH(CH:CH\cdot C_6H_5)}_{CH\text{————}CO}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{22}O_3 = O:C_6H_5(C_6H_5)(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Cinnamalacetophenon und Acetessigester in Äther bei Gegenwart von $^1/_{10}$ Mol.-Gew. Natriumäthylat (STAUDINGER, *C.* **1903 II**, 944; VORLÄNDER, STAUDINGER, *A.* **345**, 225). — Nadeln (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 142° (ST.), 142—143° (V., ST.). Löslich in heißem Alkohol und heißem Äther (ST.), Chloroform und Benzol (V., ST.), unlöslich in Petroläther und Wasser (ST.; V., ST.). — Liefert bei der Verseifung 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 514) (ST.; V., ST.). — Färbt sich mit Natronlauge intensiv gelb (V., ST.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot (V., ST.).

3. Oxo-carbonsäuren $C_{24}H_{24}O_3$.

1. ***1.1.3-Trimethyl-4.6-dibenzal-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2), Dibenzaldihydroisophoroncarbonsäure*** $C_{24}H_{24}O_3$ = $OC<\frac{C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)}{C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2}>CH\cdot CO_2H$.

1.1.3-Trimethyl-4.6-dibenzal-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (CH_3 zu $CO_2\cdot C_2H_5$ in cis-Stellung), Dibenzal-[δ-keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester] $C_{26}H_{28}O_3 = O:C_6H_2(CH_3)_3(:CH\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben der Monobenzalverbindung (S. 744) durch Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. δ-Keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester (S. 619) und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und Erhitzen der entstandenen Chlorverbindungen mit Chinolin auf 130—140° (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 186). — Wurde nicht rein erhalten, sondern nur im Gemisch mit der Monobenzalverbindung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe. — Liefert, in Benzol gelöst, beim Überschichten eines Gemenges von fein zerriebenem KI und sirupöser H_3PO_4 tiefrote, fast schwarze Kryställchen eines Hydrojodids.

1.1.3-Trimethyl-4.6-dibenzal-cyclohexanon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (CH_3 zu $CO_2\cdot C_2H_5$ in trans-Stellung), Dibenzal-[δ-keto-β-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester] $C_{26}H_{28}O_3 = O:C_6H_2(CH_3)_3(:CH\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben der Monobenzalverbindung (S. 744) durch Einw. von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. δ-Keto-β-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester (S. 620) und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und Erhitzen der entstandenen Chlorverbindungen mit Chinolin auf 130—140° (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 186). — Entspricht in Eigenschaften und Verhalten völlig dem Dibenzal-[δ-keto-α-cyclogeraniolancarbonsäure-äthylester] (s. o.).

2. ***2-Methyl-1-methoäthyl-3.5-dibenzal-cylopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{24}H_{24}O_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C-CH(CH_3) \\ OC\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}>C<\begin{matrix} CO_2H \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix}$.

2-Methyl-1-methoäthyl-3.5-dibenzal-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (?) $C_{26}H_{28}O_3 = O:C_5H(CH_3)[CH(CH_3)_2](:CH\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Man läßt auf 2-Methyl-1-methoäthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure (1)-äthylester (?) (S. 621) Benzaldehyd bei Gegenwart von trocknem Chlorwasserstoff einwirken und kocht das Reaktionsprodukt mit Chinolin (MERLING, WELDE, *A.* **366**, 204). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112—114°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, bei kurzem Stehen in schmutziges Braun übergehender Farbe.

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{10}O_3$.

1. ***2.3-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(4) (?)*** („Chrysoketoncarbonsäure") $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1)-amid durch Sättigen von Chrysochinonoxim (Bd. VII, S. 828) in Eisessig + Essigsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff unter Kühlung und Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohr auf 130—140° (GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 275; GRAEBE, GNEHM, *A.* **335**, 119). Aus Chrysodiphensäure (Bd. IX, S. 962) und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (GR., GN., *A.* **335**, 120). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 283° (GR., H.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (GR., H.). Die Salze sind orangegelb gefärbt (GR., H.). — Liefert bei der Destillation mit Kalk Chrysoketon (Bd. VII, S. 519) (GR., H.; vgl. dazu GR., GN., *A.* **335**, 120). Gibt mit Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, keinen Ester (GR., GN.). — $AgC_{18}H_9O_3$. Orangefarbener Niederschlag (GR., GN.).

2. ***3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1), Allochrysoketoncarbonsäure*** $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim kurzen Erwärmen von 40 g 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) mit 200 ccm konz. Schwefelsäure auf 100° (BUCHER, *Am. Soc.* **30**, 1257). Durch 2-tägiges Stehenlassen einer Lösung von 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (Syst. No. 2486) in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (STOBBE, *B.* **40**, 3387). — Bordeauxrote Nadeln (aus viel Benzol oder Cumol). Schmilzt bei 288° ohne Zersetzung (B.). Schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln (ST.). Absorptionsspektrum: ST., *B.* **40**, 3389; *A.* **370**, 98; ST., SEYDEL, *A.* **370**, 131. Löslich in konz.

Schwefelsäure mit violetter, in Eisessig mit dunkelroter Farbe (ST., *B.* **40.** 3388, 3389; ST., SEY., *A.* **370**, 131). Basizität gegen starke Säuren: ST., SEY., *A.* **370**, 136. — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (ST., *B.* **40**, 3388). Gibt beim Schmelzen mit KOH 4-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(2) (B.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit $Ba(OH)_2$ entsteht 1-Phenyl-naphthalin (B.). — $NaC_{18}H_9O_3$. Orangerote Nadeln (aus verd. Alkali). Löslich in Wasser mit orangegelber Farbe (ST., *B.* **40**, 3388). Krystallisiert auch mit Krystallwasser (B., *Am. Soc.* **30**, 1258). — $KC_{18}H_9O_3$. Orangefarbene Nadeln. Löslich in Wasser mit orangegelber Farbe (ST., *B.* **40**, 3388). Krystallisiert auch mit Krystallwasser (B.).

Äthylester $C_{20}H_{14}O_3 = O:C_{17}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Allochrysoketoncarbonsäure mit überschüssigem Äthyljodid in Benzollösung (STOBBE, *B.* **40**, 3388). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187—188°. Löslich in Eisessig mit dunkelgelber Farbe. Absorptionsspektrum: ST., *B.* **40**, 3389; ST., SEYDEL, *A.* **370**, 132. Basizität gegen starke Säuren: ST., SEY., *A.* **370**, 136.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{14}O_3$.

1. ***a-Oxo-4'-phenyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Phenyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Phenyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von Diphenyl mit Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (KAISER, *A.* **257**, 96) in siedendem Ligroin vom Siedepunkt 90° bis 100° (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 147). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 220° (K.), 225° (E.). Schwer löslich in Ligroin, leichter in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (E.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe (K.). — Läßt sich durch Reduktion mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak in 3-p-Diphenylyl-phthalid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_4 \cdot C_6H_5)\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2471) und weiter in 2-[4-Phenyl-benzyl]-benzoesäure (Bd. IX, S. 715) überführen (E.). Beim Erhitzen mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung wird das Oximanhydrid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_4 \cdot C_6H_5):N\\CO\text{———}O\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4287) gebildet (K.). Mit Phenylhydrazin bei 160° entsteht 3-Phenyl-1-p-diphenylyl-phthalazon-(4) $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(C_6H_4 \cdot C_6H_5):N\\CO\text{———}N \cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3576) (K.). — $Cu(C_{20}H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Blaßgrüner flockiger Niederschlag (E.). — $AgC_{20}H_{13}O_3$. Flockiger Niederschlag (E.; K.). — $Ca(C_{20}H_{13}O_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag (K.). — $Pb(C_{20}H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Bräunlichgelber flockiger Niederschlag (E.). — $Ni(C_{20}H_{13}O_3)_2$ (bei 110°). Blaßgrüner flockiger Niederschlag (E.).

Methylester $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (KAISER, *A.* **257**, 98). — Krystallinisches Pulver (aus Ligroin). F: 85—90°.

2. ***a-Oxo-a-phenyl-γ-[8-carboxy-naphthyl-(1)]-β-propylen, 8-[β-Benzoyl-vinyl]-naphthoesäure-(1)*** $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung des Phenacylnaphthalids $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5\\CO\end{smallmatrix}>O$ (Syst. No. 2486) mit alkoh. Kaliumhydroxyd und Erhitzen des entstandenen Kaliumsalzes in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 110° (ZINK, *M.* **22**, 819). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 90°.

3. ***2-Acenaphthoyl-benzoesäure, 5-[2-Carboxy-benzoyl]-acenaphthen*** [2]) $C_{20}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acenaphthen und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von $AlCl_3$ in siedendem CS_2 (GRAEBE, PERUTZ, *A.* **327**, 99). — F: 200°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und CS_2. — Wird durch Natriumdichromat + Eisessig zu Carboxybenzoylnaphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2621) oxydiert. Gibt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° Acenaphthanthrachinon (Bd. VII, S. 834). Liefert bei der Destillation mit Kalk 5-Benzoyl-acenaphthen (Bd. VII, S. 521).

[Formel: H_2C—CH_2 (Acenaphthen-Gerüst) mit CO—C_6H_4—CO_2H]

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1078.

[2]) Bezifferung des Acenaphthens in diesem Handbuche s. Bd. V, S. 586.

Methylester $C_{21}H_{16}O_3 = C_{12}H_9\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure (G., P., *A.* **327**, 100). — F: 128°. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{21}H_{16}O_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 135°.

Äthylester $C_{22}H_{18}O_3 = C_{12}H_9\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 111° (G., P., *A.* **327**, 101). — Verbindung mit Pikrinsäure. F: 126°.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{18}O_3$.

1. ***γ-Oxo-α.α.γ-triphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-α.α.γ-triphenyl-buttersäure, α.α-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure, Diphenyl-phenacyl-essigsäure*** $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Lactons der γ-Oxy-α.α.γ-triphenyl-vinylessigsäure (Syst. No. 2472) mit alkoh. Kali (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 680). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Methylalkohol). F: 182—183° (J., KLI.). — Zerfällt bei 260° in Wasser und das Lacton der γ-Oxy-α.α.γ-triphenyl-vinylessigsäure (J., KLI.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 180—200° 1.2.4.4-Tetraphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3192) (KLOBB, *C. r.* **130**, 1255; *Bl.* [3] **23**, 522). Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 100—110° entsteht das Lacton der γ-Oxy-α.α.γ-triphenyl-vinylessigsäure (KLOBB, *C. r.* **130**, 1254; *Bl.* [3] **23**, 522). Mit Phenylhydrazin bei 150° wird 1-Anilino-2.4.4-triphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3192) gebildet (J., KLI.). — $AgC_{22}H_{17}O_3$ (J., KLI.).

Verbindung $C_{22}H_{17}O_2N$. *B.* Aus 5 g α.α-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure, 3 g salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 667, 683). — Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt bei 150—152° unter Zersetzung.

Verbindung $C_{22}H_{17}ON$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von α.α-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 667, 684). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°.

α.α-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure-methylamid $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton der γ-Oxy-α.α.γ-triphenyl-vinylessigsäure und alkoh. Methylamin bei 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 702). — Tafeln (aus Äther). F: 156°. — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und 1-Methyl-2.4.4-triphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3192).

α.α-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure-äthylamid $C_{24}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Lacton der γ-Oxy-α.α.γ-triphenyl-vinylessigsäure mit alkoh. Äthylaminlösung im geschlossenen Rohr bei 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 705). — Seideglänzende Nadeln (aus Äther). F: 128—130°. — Zerfällt bei 340° in Wasser und 1-Äthyl-2.4.4-triphenyl-pyrrolon-(5).

2. ***γ-Oxo-α.α.γ-triphenyl-propan-β-carbonsäure, β'-Oxo-β.β.β'-triphenyl-isobuttersäure, β.β-Diphenyl-α-benzoyl-propionsäure, Benzhydryl-benzoyl-essigsäure*** $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH[CH(C_6H_5)_2]\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{24}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH[CH(C_6H_5)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1080. — *B.* Aus Benzhydrol und Benzoylessigester (FOSSE, *C. r.* **145**, 1291). — F: 135° (Quecksilber-Bad).

3. ***γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-α.β.γ-triphenyl-buttersäure, α.β-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure*** $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Diphenyl-γ-benzal-butyrophenon (Bd. VII, S. 550) bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton (REIMER, REINOLDS, *Am.* **40**, 435). — Nadeln (aus Alkohol) mit 1 Mol. Krystallalkohol. F: 211—212°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Äther, löslich in heißem Benzol, Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter, bald braun werdender Färbung.

Methylester $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Diphenyl-β-benzoyl-propionsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (REIMER, REINOLDS, *Am.* **40**, 436). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 159°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in siedendem Ligroin, unlöslich in kaltem Ligroin und Wasser.

4. δ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-n-valeriansäure, α.β-Diphenyl-γ-benzoyl-buttersäure $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$[1]. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erwärmen des Phenylessigsäureäthylesters mit Benzalacetophenon in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (BORSCHE, *B.* **42**, 4497). — Die Säure erhält man als weißes Pulver (aus Aceton). F: ca. 240°.

---

[1] Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Abhandlung von MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 274.

Äthylester $C_{25}H_{24}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln (aus Essigsäure). F: 153—154°; leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol (B., *B.* **42**, 4497).

5. α-Oxo-α.β.γ-triphenyl-pentan-β-carbonsäure, α.β-Diphenyl-α-benzoyl-n-valeriansäure $C_{24}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(CO_2H)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_5$.

Nitril $C_{24}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(CN)\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Die äther. Lösung des Reaktionsproduktes aus Äthylmagnesiumbromid und α-Phenyl-zimtsäurenitril kocht man 1 Stde. lang mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid und gießt in Eiswasser (Kohler, *Am.* **35**, 397). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin. — Reduziert $KMnO_4$-Lösung nicht und ist gegen Brom indifferent. Wird durch Säuren und Basen sehr leicht verseift, wobei nur α.β-Diphenyl-n-valeriansäure-nitril und Benzoesäure entstehen.

n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3$.

1. 2-[2-Carboxy-benzoyl]-fluoren, 2-[Fluoren-carboyl-(2)]-benzoesäure[1] $C_{21}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Fortner, *M.* **25**, 450. — *B.* Durch Kondensation von Fluoren und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in siedendem Petroläther (Goldschmiedt, Lipschitz, *B.* **36**, 4035). — Nadeln. Sintert über 220°; F: 227—230° (G., L., *B.* **36**, 4035). Wird von konz. Schwefelsäure rotviolett gefärbt (G., L., *B.* **36**, 4035). — Wird in alkal. Lösung durch $KMnO_4$ zu 2-[Fluorenon-carboyl-(2)]-benzoesäure (S. 842) oxydiert (G., L., *M.* **25**, 1169). Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom 2-Benzyl-fluoren und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 240°, bei der Destillation mit Kalk Fluoren (G., L., *B.* **36**, 4036). Beim Erhitzen mit Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure wird der Methylester (s. u.) gebildet; derselbe Ester entsteht auch aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid (G., L., *B.* **36**, 4037). Erwärmt man die Säure mit überschüssigem Thionylchlorid und behandelt das entstandene Chlorid mit Methylalkohol, so erhält man neben dem normalen Methylester den Pseudomethylester der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2519) (G., L., *B.* **36**, 4038). — Ammoniumsalz. Nadeln (G., L.). — $AgC_{21}H_{13}O_3$. Weißer Niederschlag (G., L.).

Methylester $C_{22}H_{16}O_3 = C_{13}H_9\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. Meyer, *M.* **28**, 1236; Egerer, H. Meyer, *M.* **34** [1913], 69. — *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 2-[Fluoren-carboyl-(2)]-benzoesäure und Methylalkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Goldschmiedt, Lipschitz, *B.* **36**, 4037). Aus dem Silbersalz der 2-[Fluoren-carboyl-(2)]-benzoesäure und Methyljodid (G., L.). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 126—128°; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Stehen rot (G., L.). Durch 10%ige wäßr. Kalilauge schwerer verseifbar als der isomere Pseudomethylester (G., L.).

Pseudomethylester, 3-Methoxy-3-[fluorenyl-(2)]-phthalid $C_{22}H_{16}O_3$ s. Syst. No. 2519.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{23}H_{18}O_3$.

1. *γ-Oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylen-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-β-phenacetyl-acrylsäure* bezw. *2-Oxy-5-oxo-3.4-diphenyl-2-benzyl-furandihydrid, Oxydiphenylbenzylmaleid* $C_{23}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot C$—CO, $C_6H_5\cdot C\cdot C(OH)(CH_2\cdot C_6H_5)$, >O. *B.* Durch kurzes Kochen von 5 g Diphenylbenzalmaleid $C_6H_5\cdot C\cdot CO$, $C_6H_5\cdot C\cdot C{=}CH\cdot C_6H_5$, >O (Syst. No. 2473) mit 25 g konz. Kalilauge und Fällen der wäßr. Lösung des entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure (G. Cohn, *B.* **24**, 3857). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei ca. 170°. F: 183—185°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar.

[1]) Zur Bezeichnung „carboyl" vgl. E. Fischer, *B.* **46** [1913], 2390 Anm.

Amid bezw. **2-Oxy-5-oxo-3.4-diphenyl-2-benzyl-pyrroldihydrid** $C_{23}H_{19}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}CO \\ \| \quad\quad >NH \\ C_6H_5\cdot C\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 5 g Diphenylbenzalmaleid (Syst. No. 2473) mit 20 ccm 10%igem alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (G. COHN, *B.* **24**, 3858). — Mikroskopische Plättchen (aus Alkohol). F: 203—204°. — Beim Kochen mit Eisessig entsteht Diphenylbenzalmaleimidin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO \\ \| \quad >NH \\ C_6H_5\cdot C\cdot C{=}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3193).

Äthylamid bezw. **1-Äthyl-2-oxy-5-oxo-3.4-diphenyl-2-benzyl-pyrroldihydrid** $C_{25}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}CO \\ \| \quad\quad >N\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylbenzalmaleid mit 10%iger alkoh. Äthylaminlösung im geschlossenen Rohr auf 100° (G. COHN, *B.* **24**, 3860). — Nadeln (aus Benzol). F: 172—173°.

δ-Nitro-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-α-butylen-α-carbonsäure bezw. **Oxy-diphenyl-[α-nitro-benzyl]-maleid** $C_{23}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}CO \\ \| \quad\quad >O \\ C_6H_5\cdot C\cdot C(OH)\cdot CH(NO_2)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{23}H_{16}O_6N_2$ (s. bei Diphenylbenzalmaleid, Syst. No. 2473) beim Einleiten von nitrosen Dämpfen (aus As_2O_3 und Salpetersäure von D: 1,33) in feuchtes Benzol, in welchem Diphenylbenzalmaleid verteilt ist bei höchstens 60° (G. COHN, *B.* **24**, 3866). — Krystalle (aus Äther). F: 123—125°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Eisessig und Benzol. Unbeständig. — Beim Kochen mit Wasser entstehen Phenylnitromethan und Diphenylmaleinsäureanhydrid. Mit Acetylchlorid wird im geschlossenen Rohr bei 100° ein Acetylderivat $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO \\ \| \quad >O \\ C_6H_5\cdot C\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(NO_2)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2519) gebildet.

Amid bezw. **2-Oxy-5-oxo-3.4-diphenyl-2-[α-nitro-benzyl]-pyrroldihydrid** $C_{23}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO \\ \| \quad >NH \\ C_6H_5\cdot C\cdot C(OH)\cdot CH(NO_2)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Suspension von 5 g Diphenylbenzalmaleimidin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot CO \\ \| \quad >NH \\ C_6H_5\cdot C\cdot C{=}CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3193) in 20 ccm Eisessig (+ 1/2 ccm H_2O) bei 0° (G. COHN, *B.* **24**, 3871). — Krystalle (aus verdunstendem Äther). Enthält 1 Mol. Krystallwasser. Schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Äther und in heißem $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin. — Beim Kochen mit Wasser entstehen Phenylnitromethan und Diphenylmaleinsäureimid. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht Diphenyl-[α-nitro-benzal]-maleimidin (Syst. No. 3193).

2. ***δ-Oxo-α.γ.δ-triphenyl-α-butylen-β-carbonsäure, β-Phenyl-α-benzal-β-benzoyl-propionsäure, β-Phenyl-α-desyl-acrylsäure, Benzal-desyl-essigsäure, α-Desyl-zimtsäure*** $C_{23}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lacton der γ-Oxy-β.γ-diphenyl-α-benzal-vinylessigsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C{=}CH\cdot C_6H_5 \\ | \quad >CO \\ C_6H_5\cdot C\cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2473) in alkoh. Lösung durch überschüssiges methylalkoholisches Kali (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 167). — Weißes Pulver (aus Benzol). F: 187—188°. Leicht löslich in Äther und Aceton, schwerer in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in CS_2. — Reduziert nicht ammoniakalisch-alkalische Silberlösung. Überschüssiges methylalkoholisches Kali bewirkt in der alkoh. Lösung tiefe Gelbfärbung (Hydroxylform der Säure?), die durch Wasser verschwindet. Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Schwefelsäure erfolgt Bildung des Acetylderivats $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot C{=}CH\cdot C_6H_5 \\ | \quad >CO \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot (C_6H_5)C\cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2519).

Methylester $C_{24}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der α-Desyl-zimtsäure und CH_3I in der Kälte (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 168). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 113,5°. Alkoholisches Kali färbt die alkoh. Lösung tief orangegelb; durch Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung.

o) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_3$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{14}O_3$.

1. ***9-[2-Carboxy-benzoyl]-anthracen, 2-[Anthracen-carboyl-(9)]-benzoesäure***[1] $C_{22}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Anthracen in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol (HELLER, D. R. P. 193961; *C.* **1908** I, 1113; H., SCHÜLKE, *B.* **41**, 3634). — Amorph. In Ligroin schwer löslich, in anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich (H.). — Mit Chromtrioxyd in Eisessig entsteht Anthrachinon (H., SCH.).

(Formel: Anthracen-(9)-CO-C_6H_4-CO_2H)[2]

2. ***x-[2-Carboxy-benzoyl]-phenanthren, 2-[Phenanthren-carboyl-(x)]-benzoesäure***[1] $C_{22}H_{14}O_3 = C_{14}H_9\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenanthren und Phthalsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 194328; *C.* **1908** I, 1223). — Schwach gelbliches Pulver. F: 115°. In kaltem Chloroform leicht löslich. Die gelbe Lösung in kalter konz. Schwefelsäure wird beim Stehen braun und violett, beim Erhitzen kirschrot, dann braun. Alkalisalze in Wasser leicht löslich. — Gibt mit Phosphorsäureanhydrid bei 150° Phthalylphenanthren (Bd. VII, S. 839).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{24}H_{18}O_3$.

1. ***γ-Oxo-α.δ.ε-triphenyl-α.δ-pentadien-α-carbonsäure, Benzalcornicularsäure*** $C_{24}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{25}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Cornicularsäuremethylester (S. 779) und Benzaldehyd mittels Pyridins (THIELE, RÖSSNER, *A.* **306**, 223). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°.

2. ***α.β-Dibenzal-β-benzoyl-propionsäure*** $C_{24}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C({:}CH\cdot C_6H_5)\cdot C({:}CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von α-Phenacyl-zimtsäure-methylester und Benzaldehyd in kalter alkoh. Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge (THIELE, *A.* **306**, 166). — Krystallkrusten oder Krystallpulver (aus Benzol). F: 171°. — $KMnO_4$ oxydiert zu Benzoesäure. Acetanhydrid und H_2SO_4 liefern eine rotgelbe Verbindung. — $AgC_{24}H_{17}O_3$. Gelblicher feinflockiger Niederschlag.

3. 2.3.4-Triphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $C_{25}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot C\langle{CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5) \atop CH\text{———}CO}\rangle CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{27}H_{24}O_3 = O{:}C_6H_4(C_6H_5)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 2.3.4-Triphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1422) in Alkohol (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 68). — F: 184°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Chloroform, CS_2, Äther, Benzol und Eisessig. — Beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Kali entsteht 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 540).

Oxim des Äthylesters $C_{27}H_{25}O_3N = HO\cdot N{:}C_6H_4(C_6H_5)_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Gew. 2.3.4-Triphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 1422) mit einer Lösung von 2,5 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser (K., V., *A.* **281**, 67). — Krystalle (aus Äther + wenig Benzol). Schmilzt bei 150—155° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroin.

p) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-32}O_3$.

γ-Oxo-α.γ-diphenyl-α-naphthyl-(1)-propan-β-carbonsäure, β'-Oxo-β.β'-diphenyl-β-naphthyl-(1)-isobuttersäure, β-Phenyl-β-naphthyl-(1)-α-benzoyl-propionsäure $C_{26}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH[CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_7]\cdot CO_2H$.

[1]) Zur Bezeichnung „carboyl" vgl. E. FISCHER, *B.* **46** [1913], 2390 Anm.

[2]) Diese Formel wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von HELLER (*B.* **45**, 669) bestätigt.

Äthylester $C_{28}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_7] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] **3**, 1080. — *B.* Aus Phenyl-α-naphthyl-carbinol und Benzoylessigester (FOSSE, *C. r.* **145**, 1292). — Der Schmelzpunkt wechselt mit der Dauer des Erhitzens; schmilzt in der Capillare oberhalb 160°.

q) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_3$.

1. **Diphenyl-[2-benzoyl-phenyl]-essigsäure, 2-Benzoyl-triphenyl-essigsäure** $C_{27}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Eine Lösung von 15 g 1.3.3-Triphenyl-inden (Bd. V, S. 750) in Eisessig versetzt man tropfenweise mit einer Lösung von 12 g CrO_3 in möglichst wenig kaltem Wasser (KOHLER, *Am.* **40**, 232). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 230° (Zers.). — $NaC_{27}H_{19}O_3 + H_2O$. Prismen. F: ca. 130° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

2. **γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-α.α.β.γ-tetraphenyl-buttersäure, α.α.β-Triphenyl-β-benzoyl-propionsäure, Diphenyl-desyl-essigsäure** („Oxylepidensäure") $C_{28}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 665. — *B.* Beim Auflösen des Lactons der γ-Oxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-vinylessigsäure („Tetraphenylcrotonlacton", Syst. No. 2473) in heißer alkoh. Kalilauge (ZININ, *Ж.* **5**, 18; *B.* **5**, 1105). Man destilliert cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843), zieht das Destillationsprodukt mit Äther aus, verdunstet die äther. Lösung und kocht den Rückstand mit alkoh. Kali; aus der alkal. Lösung wird die Säure durch Essigsäure gefällt (ZININ, *J.* **1877**, 397; vgl. JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 669, 689). — Monoklin prismatische (TUTTON, *Soc.* **57**, 747; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 349) Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 196°, dabei in das Lacton der γ-Oxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-vinylessigsäure übergehend (Z., *Ж.* **5**, 19; *B.* **5**, 1105). Löslich in 2 Tln. kochender Essigsäure (Z., *J.* **1877**, 397). Löst sich leicht in Äther, viel weniger in Alkohol (in 3,5 Tln. kochendem Alkohol von 95%), unlöslich in Wasser (Z., *Ж.* **5**, 19; *B.* **5**, 1105).

Methylamid $C_{29}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Lacton der γ-Oxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-vinylessigsäure und alkoh. Methylamin bei 150° (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* **59**, 147). — Glänzende Tafeln (aus Eisessig). F: 267° (K., L.). Sehr schwer löslich in Eisessig und in kochendem Alkohol (K., L.). — Liefert bei der Destillation im Vakuum (K., L.) oder beim Kochen mit alkoh. Kali (K., *B.* **24**, 517) 1-Methyl-2.3.4.4-tetraphenyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3196).

x.x-Dichlor-α.α.β-triphenyl-β-benzoyl-propionsäure („Dichloroxylepidensäure") $C_{28}H_{20}O_3Cl_2 = C_{27}H_{19}OCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen des Lactons der x.x-Dichlor-γ-oxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-vinylessigsäure („Dichlortetraphenylcrotonlacton", Syst. No. 2473) in kochendem alkoh. Kali (ZININ, *Ж.* **7**, 191; *J.* **1875**, 411). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 182°. 1 Tl. löst sich in 16 Tln. kochender Essigsäure. — Verliert bei 200° 1 Mol. H_2O und geht dann in „Dichlortetraphenylcrotonlacton" über.

x.x-Dibrom-α.α.β-triphenyl-β-benzoyl-propionsäure („Dibromoxylepidensäure") $C_{28}H_{20}O_3Br_2 = C_{27}H_{19}OBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen des Lactons der x.x-Dibrom-γ-oxy-α.α.β.γ-tetraphenyl-vinylessigsäure („Dibromtetraphenylcrotonlacton", Syst. No. 2473) in alkoh. Kali (ZININ, *Ж.* **7**, 330; *J.* **1876**, 425). — Blättchen (aus Essigsäure).

3. **δ-Oxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-n-valeriansäure, α.β.γ-Triphenyl-γ-benzoyl-buttersäure** $C_{29}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{29}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. Ist vielleicht ein Gemenge zweier Stereoisomerer. — *B.* Aus Benzaldesoxybenzoin (Bd. VII, S. 531) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* **26**, 445). Beim Versetzen einer Lösung von gleichen Teilen α-Phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 692) und Desoxybenzoin in Alkohol mit einer Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in Alkohol (KN., W.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 205—210°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

4. **γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan-β-carbonsäure, α.γ-Dibenzhydryl-acetessigsäure** $C_{30}H_{26}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH[CH(C_6H_5)_2] \cdot CO_2H$.

Methylester $C_{31}H_{28}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH[CH(C_6H_5)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf überschüssigen Zimtsäuremethylester in Äther (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 577). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 211—213°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Wird heim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr in 2 Mol. β.β-Diphenyl-propionsäure, Methylalkohol und CO_2 gespalten.

Phenylester $C_{36}H_{30}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH[CH(C_6H_5)_2] \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung und 1 Mol.-Gew. Zimtsäurephenylester (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 573). — Nadeln (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 180° his 182°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Essigester und siedendem Aceton, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch alkoh. Kalilauge leicht verseift unter Bildung von CO_2, Phenol und γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan (Bd. VII, S. 547).

r) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-38}O_3$.

1.2.4-Triphenyl-5 oder 3-benzoyl-cyclopenten-(4 oder 3)-carbonsäure-(1)

$$C_{31}H_{24}O_3 = \begin{matrix} H_2C\text{—}CH(C_6H_5) \\ C_6H_5 \cdot C:C(CO \cdot C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CO_2H \\ C_6H_5 \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \\ C_6H_5 \cdot C\text{———}CH_2 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CO_2H \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Nitril, 1.2.4-Triphenyl-5 oder 3-benzoyl-1-cyan-cyclopenten-(4 oder 3) $C_{31}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_5H_3(C_6H_5)_3 \cdot CN$. *B.* Aus Benzalacetophenon und α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure-nitril in Alkohol bei Gegenwart einiger Tropfen konz. wäßr. Kalilauge (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 1359). Neben α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure-nitril aus Benzalacetophenon und HCN bei Gegenwart von KCN (H., L.). — Rechteckige Platten (aus Nitrobenzol), Nadeln (aus Eisessig). F: 249° (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 962). — Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (R., SCH.; H., L.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (H., L.).

s) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-50}O_3$.

β.β.β.β'.β'.β'-Hexaphenyl-α-acetyl-isobuttersäure, α.α-Bis-triphenylmethyl-acetessigsäure $C_{42}H_{34}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C[C(C_6H_5)_3]_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{44}H_{38}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C[C(C_6H_5)_3]_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen einer äther. Lösung von Triphenylbrommethan in eine äther. Suspension von Natriumacetessigester (ALLEN, KÖLLIKER, *A.* **227**, 111). — Krystalle (aus Äther). F: 159,5—160,5°. — Liefert bei der trocknen Destillation Triphenylmethan. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoh. Kali in Essigsäure und Äthyl-trityl-äther (Bd. VI, S. 716).

2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. **Cyclopentandion-(2.3)-carbonsäure-(1)** $C_6H_6O_4 = \begin{matrix} OC\text{—}CO \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CO_2H$.

4-Chlor-cyclopentandion-(2.3)-carbonsäure-(1) (?) $C_6H_5O_4Cl = \begin{matrix} OC \cdot CO \\ ClHC \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CO_2H$ (?). *B.* Das Natriumsalz entsteht bei vorsichtigem Erwärmen von 2.4-Dichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 1397) mit konz. Natronlauge his zum Eintritt der Gelbfärbung (HANTZSCH, *B.* **20**, 2786; **22**, 1251). — Die Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt. — $Na_2C_6H_3O_4Cl + 6 H_2O$. Gelbe Nadeln. Verliert

bei 120° 5 Mol. Wasser; gibt das letzte Molekül Wasser unter weitergehender Zersetzung ab (H., *B.* **20**, 2786). Gibt in Wasser mit wenig Eisenchlorid eine bräunlich grüne Fällung, mit einem Überschuß von Eisenchlorid eine intensiv grüne Lösung (H., *B.* **20**, 2787). — Wird durch verd. Mineralsäuren (Salzsäure) unter Bildung von Kohlensäure und Chlorglutacondialdehyd (Bd. I, S. 803) zerlegt (H., *B.* **20**, 2787; DIECKMANN, *B.* **35**, 3202, 3205; ZINCKE, *A.* **339**, 195).

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_4$.

1. ***Cyclohexandion-(2.5)-carbonsäure-(1), 2.5-Diketo-hexahydrobenzoesäure, Tetrahydrochinon-carbonsäure-(2), α.β-Succinylo-propionsäure*** $C_7H_8O_4 = H_2C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{12}O_4 = (O:)_2C_6H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Succinylobernsteinsäuremonoäthylester (S. 894) auf 100° (HERRMANN, *A.* **211**, 320). — Hellgelbbraunes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar; schwer mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser zu stark fluorescierenden Lösungen; die Lösungen werden durch wenig Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Färbt sich an der Luft dunkelbraun und geht in ein zähes Pech über. Schmeckt intensiv bitter.

2. ***Cyclopentanon-(2)-oxalylsäure-(1), 2.α-Dioxo-cyclopentylessigsäure, 2-Oxo-cyclopentylglyoxylsäure*** $C_7H_8O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{12}O_4 = O:C_5H_7\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclopentanon und Oxalsäureäthylester durch Natriumäthylat in absol. Alkohol unterhalb 0° (KÖTZ, *A.* **348**, 113). — Öl. Kp_{14}: 138—139°. $FeCl_3$ färbt braun. — Säuren und Alkalien spalten leicht Oxalsäure ab.

3. ***1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***1.3-Dimethyl-cyclobuten-(2)-ol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_8O_4 = CH_3\cdot HC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C\!\lessgtr\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CO}\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_4HO_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von α.α'-Dimethylaceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung und Fällen der Lösung mit Eis (SCHROETER, STASSEN, *B.* **40**, 1607). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133—135°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, löslich in viel heißem Wasser; schwer löslich in Benzol und Äther. — Zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes. Entfärbt $KMnO_4$-Lösung. Reagiert mit Brom unter HBr-Entwicklung. Löst sich in siedender konz. Salzsäure unter Zersetzung. Geht beim Kochen mit Barytwasser in 1.3-Dimethylcyclobutandion-(2.4) über. Beim Kochen mit Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol entsteht α.α.α'-Trimethyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester. — $NaC_9H_{11}O_4$. Luftbeständiges Pulver. Leicht löslich in Wasser.

3. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_4$.

1. ***Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1), 2.α-Dioxo-cyclohexylessigsäure, 2-Oxo-cyclohexylglyoxylsäure*** $C_8H_{10}O_4 = H_2C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}\!>\!CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man mischt 50 g Cyclohexanon mit 75 g Oxalester und einer Lösung von 11,7 g Natrium in 150 ccm Alkohol unter Kühlung durch eine Kältemischung, läßt über Nacht stehen, säuert mit verd. Schwefelsäure schwach an und destilliert dann innerhalb 30 Minuten mit Wasserdampf den Alkohol, unverändertes Cyclohexanon und evtl. vorhandenen Oxalester ab; aus dem Destillationsrückstand scheidet sich bei starkem Kühlen die Cyclohexanonoxalylsäure ab (KÖTZ, MICHELS, *A.* **350**, 211). — Krystalle (aus Wasser). F: 121°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ in Alkohol rot gefärbt.

Äthylester $C_{10}H_{14}O_4 = O:C_6H_9\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1) mit Alkohol und HCl (K., M., *A.* **350**, 212). — Kp_{17}: 165°.

2. ***2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), 4.6-Diketo-hexahydro-o-toluylsäure***[1]***, Methyldihydroresorcylsäure*** $C_8H_{10}O_4 = OC\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 \text{———} CO}\!>\!CH\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

Äthylester $C_{10}H_{14}O_4 = (O:)_2C_6H_6(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von Acetessigester und Crotonsäureäthylester mit Natriumäthylat (v. SCHILLING, VORLÄNDER, *A.* **308**, 195). — Krystalle (aus Wasser). F: 89—90°. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,7\times 10^{-5}$.

4. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_4$.

1. ***Cyclohexandion-(2.6)-[β-propionsäure]-(1), β-[2.6-Dioxo-cyclohexyl]-propionsäure, β-Dihydroresorcyl-propionsäure*** $C_9H_{12}O_4$ = $H_2C<\frac{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Destillation der Aceton-di-β-propionsäure (Bd. III, S. 816) unter ca. 200 mm Druck (v. PECHMANN, SIDGWICK, *B.* **37**, 3823). — Hellgelbe Prismen und Pyramiden (aus Wasser). F: 181—182°. Schwer löslich in Chloroform, sehr leicht in heißem Wasser. — Entfärbt in wäßr. Lösung $KMnO_4$ sofort in der Kälte. Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Kochen. Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. Liefert mit Semicarbazid eine Verbindung $C_{11}H_{16}O_3N_6$ vom Schmelzpunkt 278°.

Dioxim $C_9H_{14}O_4N_2 = (HO\cdot N:)_2C_6H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Dihydroresorcylpropionsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf dem Wasserbade (v. P., S., *B.* **37**, 3824). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 203—206° (nach vorheriger Bräunung). Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

2. ***1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(3), 2.a-Dioxo-3-methyl-cyclohexylessigsäure, 2-Oxo-3-methyl-cyclohexylglyoxylsäure*** $C_9H_{12}O_4$ = $H_2C<\frac{CH_2 - CH_2}{CH(CH_3)\cdot CO}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_4 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalester und 1-Methylcyclohexanon-(2) mit Natriumäthylat (KÖTZ, MICHELS, *A.* **348**, 94). — Geht beim Erhitzen unter CO-Abspaltung in 3-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 607) über.

3. ***1-Methyl-cyclohexanon-(4)-oxalylsäure-(3), 6.a-Dioxo-3-methyl-cyclohexylessigsäure, 6-Oxo-3-methyl-cyclohexylglyoxylsäure*** $C_9H_{12}O_4$ = $H_2C<\frac{CH_2 - CO}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

Athylester $C_{11}H_{16}O_4 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalester und 1-Methylcyclohexanon-(4) mit Natriumäthylat (KÖTZ, MICHELS, *A.* **348**, 94). — Geht beim Erhitzen unter CO-Abspaltung in 3-Methyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 608) über.

4. ***1-Methyl-cyclohexanon-(3)-oxalylsäure-(4), 2.a-Dioxo-4-methyl-cyclohexylessigsäure, 2-Oxo-4-methyl-cyclohexylglyoxylsäure*** $C_9H_{12}O_4$ = $CH_3\cdot HC<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht aus (rechtsdrehendem) 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Oxalester mit Natrium in Ligroin oder mit Natriumäthylat in Alkohol; er wird mit 10—20%iger Natronlauge bei 36° oder in schwach schwefelsaurer Lösung unter Einleiten von Wasserdampf verseift (KÖTZ, HESSE, *A.* **342**, 314, 318). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 132° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leichter in Äther und Benzol. — Wird durch Destillation oder Einw. von Alkalien oder verd. Schwefelsäure leicht unter Bildung von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) gespalten. $FeCl_3$ erzeugt in alkoh. Lösung dunkelrotbraune Färbung.

Monosemicarbazon $C_{10}H_{15}O_4N_3 = (H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:)(O:)C_8H_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-oxalylsäure-(4), salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verd. essigsaurer Lösung (KÖTZ, HESSE, *A.* **342**, 319). — Schmilzt oberhalb 245°.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_4 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-oxalylsäure-(4). — Flüssig. Kp_{12-13}: 163°; D^{15}: 1,0903 (KÖTZ, HESSE, *A.* **342**, 314). — Wird leicht verseift. Geht beim Erhitzen unter Abspaltung von CO in 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 608) über. Gibt mit Anilin auf dem Wasserbade die Verbindung $\frac{CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot C - N(C_6H_5)}{H_2C\cdot CH_2\cdot C\cdot C(:N\cdot C_6H_5)}>CO$ (Syst. No. 3203). — $Cu(C_{11}H_{15}O_4)_2$. Krystalldrusen (aus Äther). F: 153°. 1 g löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 24 ccm Äther.

5. ***1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(2), Dimethyldihydroresorcylsäure*** $C_9H_{12}O_4 = OC<\frac{CH_2 - CO}{CH_2\cdot C(CH_3)_2}>CH\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Methylester $C_{10}H_{14}O_4 = (O:)_2C_6H_5(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesityloxyd und Natriummalonsäuredimethylester in methylalkoholischer Lösung (VORLÄNDER, *A.* **294**, 300). —

Nadeln. F: 102°; löslich in Wasser, Alkohol und Äther (V.) Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 4,8 × 10^{-5} (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 196). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ violettbraun gefärbt (V.).

Äthylester $C_{11}H_{16}O_4 = (O:)_2C_6H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Malondiäthylester mit Mesityloxyd und alkoh. Natriumäthylat (VORLÄNDER, *A.* **294**, 300; KOMPPA, *B.* **32**, 1422). Aus 2 Mol.-Gew. Aceton und 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester in Gegenwart von 2 Mol.-Gew. alkoholfreiem Natriumäthylat in Äther, neben Dimethyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 559) (STOBBE, *B.* **34**, 1956). — Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 74—76° (ST.), 75° (V.), 78,5—79° (CROSSLEY, *Soc.* **75**, 773). — Mit alkoh. Kali (V.; C.) oder siedender Barytlösung (K.) entsteht Dimethyldihydroresorcin. — $NaC_{11}H_{15}O_4$ (V.).

Monosemicarbazon des Äthylesters $C_{12}H_{19}O_4N_3 = (H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:)(O:)C_6H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Schuppen. F: 212°; sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Äther (VORLÄNDER, *A.* **294**, 301).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$.

1. ***2-Methoäthyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Isopropyl-dihydroresorcylsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = OC<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2]\\CH_2 \text{———————} CO\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (O:)_2C_6H_6[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Malonsäurediäthylester, Isobutylidenaceton (Bd. I, S. 740) und alkoh. Natriumäthylat zuerst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbade (CROSSLEY, *Soc.* **81**, 677). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 100,5—101°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ tiefviolette Färbung.

2. ***1-Methyl-2-äthylon-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO\\CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)(CH_3 \cdot CO)C_6H_7(:O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumacetessigsäureäthylester auf 1.3-Dibrom-butan, neben Essigsäure und Dehydracetsäure (SSOLONINA, Ж. **36**, 955; *C.* **1905** I, 144). — Prismen. F: 34°. Kp_{16}: 116—118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ entsteht 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) (S. 608).

3. ***1.2.2-Trimethyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Trimethyl-dihydroresorcylsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = OC<\begin{matrix}CH_2 \cdot C(CH_3)_2\\CH_2 \text{——} CO\end{matrix}>C(CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (O:)_2C_6H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester, bereitet aus 185 g Methylmalonsäurediäthylester, und 98 g Mesityloxyd in Alkohol beim 10-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (CROSSLEY, *Soc.* **79**, 141). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Chloroform-Petroläther). F: 93,5—94,5°. Kp_{31}: 190°. Schwer löslich in heißem Wasser und Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine violette Färbung.

Monosemicarbazon des Äthylesters $C_{13}H_{21}O_4N_3 = (H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:)(O:)C_6H_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester und Semicarbazid in alkoholisch-essigsaurer Lösung (CROSSLEY, *Soc.* **79**, 142). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 206° (Zers.).

6. 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanon-(6)-[α-acetessigsäure]-(2), β-Oxo-α-[6-oxo-p-menthyl-(2)]-buttersäure, α-[6-Oxo-p-menthyl-(2)]-acetessigsäure, α-[Tetrahydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure $C_{14}H_{22}O_4$ =

$CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CO \text{—————————} CH_2\\CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H] \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen.

α-[8-Chlor-6-oxo-p-menthyl-(2)]-acetessigsäure-äthylester, α-[8-Chlor-tetrahydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure-äthylester $C_{16}H_{25}O_4Cl$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CO \text{—————————} CH_2\\CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CCl(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen.

a) Keto-Form. *B.* Durch Sättigen einer gut gekühlten Mischung von 150 g d-Carvon (Bd. VII, S. 153) und 130 g Acetessigester mit HCl, Waschen der binnen 8 Tagen ausfallenden Krystalle mit Äther, Trocknen über Kali und Umkrystallisieren aus Benzol (RABE, WEILINGER, *B.* **36**, 235; vgl. GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* **20**, 489; R., *B.* **36**, 226). — Prismen (aus Benzol).

F: 146° (G., K.). Leicht löslich in Eisessig, heißem Benzol, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Äther (R., W., *B.* **36**, 236). — Ist, in Soda suspendiert, gegen $KMnO_4$ beständig (R., W., *B.* **36**, 235). Wird beim Kochen mit alkoh. Kali in Eucarvon (Bd. VII, S. 151) und 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(1)-on-(7) (Bd. VIII, S. 30) übergeführt (R., W., *B.* **36**, 237; **37**, 1668). Zerfällt beim Erhitzen mit Chinolin auf 215—220° in Carvacrol, Acetessigester, Aceton und Salzsäure (R., W., *B.* **36**, 237). Bei der Einw. von Zinkstaub, Eisessig und rauchender Salzsäure entsteht α-[Dihydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure-äthylester (S. 801) und α-[8-Acetoxy-tetrahydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1428) (R., W., *B.* **37**, 1668).

b) Enol-Form. *B.* Durch Zufügen von 6,8 g Natriumäthylat zu einer Lösung von 31,7 g der Ketoform (S. 795) in 300 ccm absol. Äther und Zerlegen des sich abscheidenden Natriumsalzes mit kalter verd. Schwefelsäure unter Äther (RABE, WEILINGER, *B.* **36**, 236; vgl. R., *B.* **32**, 89). — Äußerst dickflüssiges Öl. Sehr leicht löslich, außer in Ligroin. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung blauviolett. — Geht beim Stehen langsam in die Ketoform über. — $NaC_{16}H_{24}O_4Cl$. Krystallinisches Pulver.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{16}O_4$.

1. *1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-cyclopenten-(1)-on-(5)-oxalylsäure-(4), [5-Oxo-3.4-dimethyl-2-isopropyl-cyclopenten-(3)-yl]-glyoxylsäure, „Isothujonoxalsäure"* $C_{12}H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot C$——CO; $CH_3\cdot C\cdot CH[CH(CH_3)_2]$ > $CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_4 = O:C_5H_2(CH_3)_2[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isothujon (Bd. VII, S. 88) und 2 Mol.-Gew. Oxalester durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absol. Alkohol (KÖTZ, *A.* **348**, 115). — Flüssig. Kp_{11}: 182—184°. — Bei der Destillation unter gewöhnlichen Druck entstehen Isothujon und etwas Isothujoncarbonsäureäthylester (S. 641).

Semicarbazon des Äthylesters $C_{15}H_{23}O_4N_3 = (H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:)(O:)C_{11}H_{15}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 168—169° (K., *A.* **348**, 116).

2. *4-Methyl-1-methoäthyl-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3)-oxalylsäure-(2), {3-Oxo-4-methyl-1-isopropyl-bicyclo-[0.1.3]-hexyl-(2)}-glyoxylsäure, „Thujonoxalsäure"* $C_{12}H_{16}O_4$ = $OC\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot C\cdot CH(CH_3)_2$; $CH_3\cdot HC$——$CH—CH_2$.

Äthylester $C_{14}H_{20}O_4 = O:C_6H_5(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thujon, Oxalester und Natriumäthylat (KÖTZ, *A.* **348**, 116). — Öl. Kp_{11}: 168—170°. — Beim Kochen mit Anilin entstehen Oxanilid und Thujon. Gibt beim Erhitzen nur schwer Thujon im Gemisch mit etwas Thujoncarbonsäureester.

Semicarbazon des Äthylesters $C_{15}H_{23}O_4N_3 = (H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:)(O:)C_{11}H_{15}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 156—157° (K., *A.* **348**, 116).

3. *1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-oxalylsäure-(3), {3-Oxo-4.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptyl-(2)}-glyoxylsäure, Campheryl-(3)-glyoxylsäure, „Campheroxalsäure"* $C_{12}H_{16}O_4$ (s. nebenstehende Formel) oder desmotrope Formen. *B.* Durch Kondensation von Campher mit Oxalsäurediäthylester und Natrium in Äther und Verseifung des entstandenen Äthylesters (J. B. TINGLE, *Soc.* **57**, 653). — *Darst.* Das in Petroläther (Kp: 64—70°) erhaltene Reaktionsprodukt aus Campher, Oxalester und Natrium (vgl. J. B. TINGLE, *Am.* **19**, 393) wird direkt mit verd. Natronlauge gekocht und die filtrierte wäßr. Lösung angesäuert (J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **21**, 247). — Prismen (aus Petroläther). Hexagonal (J. B. T., *Am.* **20**, 330; *Z. Kr.* **32**, 606). F: 88° (J. B. T., *Soc.* **57**, 653). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser (J. B. T., *Am.* **19**, 406) und in Alkohol (J. B. T., *Soc.* **57**, 653), mäßig in Petroläther, leicht in Äther und Benzol (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 368). — Bei raschem Destillieren unter gewöhnlichem Druck wird etwas Campher gebildet, während die

$H_2C—C(CH_3)—CO$; $C(CH_3)_2$; $H_2C—CH$——$CH\cdot CO\cdot CO_2H$

Hauptmenge der Säure unverändert übergeht (J. B., T., *Am. Soc.* **23**, 368). Die Lösung in verd. Natronlauge entfärbt Permanganatlösung sofort (J. B. T., *Am.* **19**, 406). Durch Reduktion von Campheroxalsäure mit überschüssigem Natriumamalgam und Ansäuern erhält man das Oxylacton $C_8H_{14}\langle{}^{CH\text{———}O}_{CH\cdot CH(OH)\cdot CO}$ (Syst. No. 2508) (J. B. T., *Soc.* **57**, 654). Einw. von Bromdampf führt zu Bromcampheroxalsäure (S. 801) (J. B. T., *Am.* **20**, 326). Bei 8-stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure auf 135° im geschlossenen Rohr entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_6$ (s. u.) (J. B. T., *Am.* **20**, 329). Beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd im Wasserstoffstrom erfolgt Spaltung unter Bildung von Campher und Bariumoxalat (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 368). Campheroxalsäure liefert beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid und Kaliumhydroxyd in Alkohol auf 100° im geschlossenen Gefäß Imino-[campheryl-(3)]-essigsäure (Camphoformenamincarbonsäure, S. 798) (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 386). Mit Hydroxylamin entsteht Hydroxylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (S. 799) (J. B. T., *Am.* **19**, 408). Freies Hydrazin wirkt in methylalkoholischer Lösung ein unter Bildung des Azins der Campheroxalsäure (S. 799) und der Camphanopyrazolcarbonsäure $C_8H_{14}\langle{}^{C-NH-N}_{C\text{———}C\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 3645) (J. B. T., ROBINSON, *Am.* **36**, 267). Die Reaktion zwischen Campheroxalsäure und Essigsäureanhydrid führt zu Acetoxy-[campheryliden-(3)]-essigsäure $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 1399), einer Verbindung $C_{22}H_{30}O_4$ (s. u.) und einer Verbindung $C_{23}H_{28}O_4$ (s. u.); die Verbindung $C_{22}H_{30}O_4$ entsteht auch beim Erhitzen von Campheroxalsäure mit Benzoylchlorid (J. B. T., *Am.* **20**, 324, 328; J. B. T., A. T., *Am.* **21**, 252, 253). Benzamidin kondensiert sich mit Campheroxalsäure zu der Verbindung $C_{19}H_{24}O_4N_2$ (S. 799) (J. B. T., HOFFMAN, *Am.* **34**, 249; J. B. T., WILLIAMS, *Am.* **39**, 278). Mit Harnstoff entsteht Aminoformylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure (Aminoformylcamphoformenamincarbonsäure; S. 799), mit Methylharnstoff N-Methyl-camphanopyrimidon-carbonsäure $C_8H_{14}\langle{}^{C\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot N}_{C\text{————}C\cdot CO_2H}$ oder $C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot CO\cdot N\cdot CH_3}_{C\text{===}C\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 3696) (J. B. T., ROB., *Am.* **36**, 263). Mit Semicarbazid erhält man Monosemicarbazon der Campheroxalsäure (S. 799) (J. B. T., ROB., *Am.* **36**, 248; vgl. J. B. T., A. T., *Am.* **23**, 224; J. B. T., HOFF., *Am.* **34**, 251). Mit Methylamin entsteht das Methylaminsalz der Methylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure (Methylcamphoformenamincarbonsäure, S. 798) (J. B. T., HOFF., *Am.* **34**, 249), mit Dimethylamin das Dimethylaminsalz der Dimethylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Dimethylcamphoformolamincarbonsäure, S. 798) (J. B. T., HOFF., *Am.* **34**, 248), mit Anilin das Anilinsalz der Phenylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 1653) (J. B. T., A. T., *Am.* **21**, 249); zur Einw. aromatischer Amine vgl. auch J. B. T., A. T., *Am.* **23**, 214; J. B. T., HOFF., *Am.* **34**, 241; J. B. T., WILLIAMS, *Am.* **39**, 105, 290). Einw. von Aminophenolen: J. B. T., W., *Am.* **39**, 290. Phenylhydrazin wird addiert unter Bildung von Phenylhydrazino-[campheryl-(3)]-glykolsäure $C_8H_{14}\langle{}^{CO\;\;NH\cdot NH\cdot C_6H_5}_{CH\cdot C(OH)\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2049) (J. B. T., ROB., *Am.* **36**, 275). — Ammoniumsalz. Krystalle. Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 212° unter Gasentwicklung, sehr langsam erhitzt, schon bei ca. 100° (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 387). — $CuC_{12}H_{14}O_4$. Grünes Krystallpulver. F: 275° (Zers.) (J. B. T., HOFF., *Am.* **34**, 238). — $AgC_{12}H_{15}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 137° (Zers.) (J. B. T., HOFF.). — $Ca(C_{12}H_{15}O_4)_2$. Krystalle (aus Alkohol) (J. B. T., HOFF.). — $Ba(C_{12}H_{15}O_4)_2$. Krystalle (aus Alkohol) (J. B. T., HOFF.). — $Fe(C_{12}H_{15}O_4)_3$. Glasige, fast schwarze Masse (aus Äther) (J. B. T., HOFF.). — Trimethylaminsalz $C_{12}H_{16}O_4 + C_3H_9N$. Krystalle (aus Benzol). F: 139—140° (Gasentwicklung) (J. B. T., W., *Am.* **39**, 293). — Triäthylaminsalz $C_{12}H_{16}O_4 + C_6H_{15}N$. Nädelchen (aus Benzol). F: 102—103° (J. B. T., W., *Am.* **39**, 294).

Verbindung $C_{12}H_{20}O_6$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 5 g Campheroxalsäure mit 6 ccm konz. Salzsäure und 12 ccm Wasser im geschlossenen Rohr auf 135° (J. B. TINGLE, *Am.* **20**, 329). Durch 9—10-stdg. Erhitzen von 6 g Campheroxalsäure mit 25 ccm Schwefelsäure (1:3) im geschlossenen Rohr auf 135—140° (J. B. T., ROBINSON, *Am.* **36**, 288). — Warzen farbloser Nadeln (aus Chloroform mit Petroläther). F: 92—93° (T.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Wasser, Petroläther, verd. Salzsäure, leicht in Alkalien (T.).

Verbindung $C_{22}H_{30}O_4$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf Campheroxalsäure (J. B. TINGLE, *Am.* **20**, 324, 328; J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **21**, 252). — Farblose Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 190—191°. — Indifferent gegen Brom und Hydroxylamin.

Verbindung $C_{23}H_{28}O_4$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Campheroxalsäure mit Essigsäureanhydrid (J. B. T., *Am.* **20**, 324; J. B. T., A. T., *Am.* **21**, 254). —

Farblose Nadeln (aus Benzol-Petroläther). F: 242°. — Reagiert in Chloroform nicht mit Brom.

Campheroxalsäure-Derivate, die sich nur von der Enolform $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:C(OH)\cdot CO_2H\end{matrix}$ ableiten lassen, s. Syst. No. 1399.

Dimethylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure, „Dimethylcamphoformolamincarbonsäure" $C_{14}H_{23}O_4N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C\cdot OH\\ C\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot N(CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Das Dimethylaminsalz entsteht aus Campheroxalsäure und Dimethylamin in alkoh. Lösung (J. B. TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 248; J. B. T., WILLIAMS, *Am.* **39**, 107). — Dimethylaminsalz $C_{14}H_{23}O_4N + C_2H_7N$. Farblose Nadeln (aus Aceton). F: 137,5° (Gasentwicklung) (J. B. T., H.). Zerfällt beim Erhitzen auf 140° unter Bildung von Dimethylaminomethylencampher (Syst. No. 1873) (J. B. T., H.).

Diäthylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure, „Diäthylcamphoformolamincarbonsäure" $C_{16}H_{27}O_4N = C_{10}H_{15}O\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Das Diäthylaminsalz entsteht aus Campheroxalsäure und alkoh. Diäthylamin (J. B. T., H., *Am.* **34**, 246; J. B. T., W., *Am.* **39**, 107). — Diäthylaminsalz $C_{16}H_{27}O_4N + C_4H_{11}N$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 139,5° (Gasentwicklung).

Diisobutylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure, „Diisobutylcamphoformolamincarbonsäure" $C_{20}H_{35}O_4N = C_{10}H_{15}O\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Man erhitzt eine absol.-alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Diisobutylamin und Campheroxalsäure 15 Minuten lang auf dem Wasserbad (J. B. TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 114). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180° (Gasentwicklung).

Diisoamylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure, „Diisoamylcamphoformolamincarbonsäure" $C_{22}H_{39}O_4N = C_{10}H_{15}O\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Man erhitzt eine absol.-alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Diisoamylamin und Campheroxalsäure 15 Minuten lang auf dem Wasserbade (J. B. T., W., *Am.* **39**, 116). — Krystalle (aus Aceton). F: 156°.

Diamylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure, „Diamylcamphoformolamincarbonsäure" $C_{22}H_{39}O_4N = C_{10}H_{15}O\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Man erhitzt eine absolutalkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Diamylamin und Campheroxalsäure 15 Minuten lang auf dem Wasserbad (J. B. T., W., *Am.* **39**, 115). — Krystalle (aus Aceton). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Äther, Benzol; löslich in Sodalösung.

[β-Amino-äthylamino]-[campheryl-(3)]-glykolsäure $C_{14}H_{24}O_4N_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\quad NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\\ CH\cdot C(OH)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\quad NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_3\\ CH\cdot C(OH)\cdot CO\text{——}O\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung von Äthylendiamin mit Campheroxalsäure auf dem Wasserbad (J. B. T., W., *Am.* **39**, 289). — Krystalle (aus 60 Tln. Methylalkohol + 40 Tln. Wasser). F: 220° (Zers.). Schwer löslich in Essigester, Aceton, Benzol, Äther.

Imino-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. **Amino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Camphoformenamincarbonsäure"** $C_{12}H_{17}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot C(:NH)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:C(NH_2)\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Campheroxalsäure mit NH_4Cl und Kaliumhydroxyd in alkoh. Lösung auf 100° im Einschlußrohr (J. B. TINGLE, *Am. Soc.* **23**, 386). — Platten (aus Aceton-Petroläther). F: 178° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Aceton, Benzol, unlöslich in Ligroin. Gibt mit $FeCl_3$ und Alkohol keine Färbung. — Beim Erhitzen auf 170—180° entsteht kein Aminomethylencampher.

Methylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. **Methylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Methylcamphoformenamincarbonsäure"** $C_{13}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:C(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt symm. Dimethylharnstoff mit Campheroxalsäure in Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° bis 105°, verdampft den Methylalkohol und trägt in Sodalösung ein (J. B. TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 265). — Nadeln (aus Ligroin). F: 77—78°; sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (J. B. T., R.). — Methylaminsalz $C_{13}H_{19}O_3N + CH_5N$. *B.* Aus Campheroxalsäure und Methylamin in alkoh. Lösung (J. B. TINGLE, HOFFMAN, *Am.*

34, 249). Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (J. B. T., H.). Beim Erhitzen auf 175° entsteht Methylaminomethylencampher (Bd. VII, S. 594) (J. B. T., H.).

Äthylimino - [campheryl - (3)] - essigsäure bezw. **Äthylamino - [cam - pheryliden-(3)]-essigsäure, „Äthylcamphoformenamincarbonsäure"** $C_{14}H_{21}O_3N = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ CH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$ bezw. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:C(NH\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Das Äthylaminsalz wird erhalten, wenn man eine absolut-alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Äthylamin und Campheroxalsäure 6 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt (J. B. TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 288). — Äthylaminsalz $C_{14}H_{21}O_3N + C_2H_7N$. Nadeln (aus Essigester). F: 109°. Wird durch alkoh. $FeCl_3$-Lösung nicht gefärbt. Löslich in NaOH. — Beim Ansäuern der alkal. Lösung mit verd. Salzsäure tritt Zersetzung unter Bildung von Äthylamin und Campheroxalsäure ein. Beim Erhitzen auf 150° entsteht Äthylaminomethylencampher (Bd. VII, S. 594).

Benzamidinderivat der Campheroxalsäure $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ CH\cdot C(CO_2H):N\cdot C(C_6H_5):NH\end{matrix}\right. + H_2O$ (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Benzamidin auf Campheroxalsäure in alkoh. Lösung (J. B. TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 249; J. B. T., WILLIAMS, *Am.* **39**, 278). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 184° (T., H.).

Aminoformylimino - [campheryl - (3)] - essigsäure bezw. **Aminoformylamino - [campheryliden - (3)] - essigsäure, „Aminoformylcamphoformenamincarbonsäure"** $C_{13}H_{18}O_4N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ CH\cdot C(CO_2H):N\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}\right.$ bezw. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:C(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Man erhitzt Campheroxalsäure und Harnstoff in alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf 135° (J. B. TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 263). — Amorphe Masse (aus Methylalkohol). F: 192—194° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aceton, Essigester, Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Hydroxylamino - [campheryl - (3)] - glykolsäure $C_{12}H_{19}O_5N = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ CH\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot NH\cdot OH\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Campheroxalsäure und Hydroxylamin in Gegenwart von $NaHCO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur (J. B. TINGLE, *Am.* **19**, 408). — Farblose Nadeln (aus Äther mit Ligroin). F: 146,5° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Entwickelt aus Carbonaten CO_2. — Gibt bei Erwärmung der Lösung in Eisessig mit Essigsäureanhydrid Camphanoisoxazol $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C\cdot O\cdot N\\ \Vert \quad\quad \Vert\\ C\text{——}CH\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 4194).

Monosemicarbazon der Campheroxalsäure $C_{13}H_{19}O_4N_3 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ CH\cdot C(CO_2H):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}\right.$ bezw. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:C(CO_2H)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus salzsaurem Semicarbazid und Campheroxalsäure mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumacetat in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (J. B. TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 248; vgl. J. B. T., A. TINGLE, *Am.* **23**, 224; J. B. T., HOFFMAN, *Am.* **34**, 232, 251). — Krystalle (aus Eisessig mit Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 217°, sehr langsam erhitzt, bei 198° unter Zersetzung; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther (J. B. T., R.). — Liefert bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 196—200° ein Gemisch von Hydrazodicarbonamid (Bd. III, S. 116), Camphanopyrazolcarbonsäure $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C\text{—}NH\text{—}N\\ \Vert \quad\quad\quad \Vert\\ C\text{————}C\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 3645) und einer Verbindung $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C\cdot NH\cdot CO\\ \Vert \\ C\cdot CH:N\end{matrix}\right\rangle NH$ (Syst. No. 3875) (J. B. T., R.).

Azin der Campheroxalsäure, „Biscamphoformenamincarbonsäure" $C_{24}H_{32}O_6N_2 = \left[C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ CH\cdot C(CO_2H):N\end{matrix}\right.\right]_2$ bezw. $\left[C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \vert\\ C:C(CO_2H)\cdot NH-\end{matrix}\right.\right]_2$. *B.* Bei der Einw. von freiem Hydrazin auf Campheroxalsäure in methylalkoholischer Lösung (J. B. TINGLE, ROBINSON, *Am.* **36**, 268). — Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol) mit 2 Mol. Methylalkohol. Gibt bei 100° langsam Methylalkohol ab. Die methylalkoholhaltige Substanz beginnt bei ca. 137° sich zu zersetzen, ohne bei 155° völlig geschmolzen zu sein. Die von Methylalkohol befreite Verbindung ist tiefgelb gefärbt und zersetzt sich bei 150—155°, ohne völlig zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin. — Bei 15—20 Minuten langem Erhitzen auf 150—155° werden eine Verbindung $C_{24}H_{30}O_6N_2$ vom Schmelzpunkt 222—223°, eine Verbindung $C_{24}H_{30}O_6N_2$ vom Schmelzpunkt 232° und eine Verbindung $C_{24}H_{30}O_5N_2$ gebildet.

Verbindung $C_{24}H_{30}O_6N_2$ vom Schmelzpunkt 222—223°. *B.* Aus dem Azin der Campheroxalsäure bei 15—20 Minuten langem Erhitzen auf 150—155° (J. B. T., R., *Am.* **36**, 273). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 222—223°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Benzol, leicht in wäßr. Sodalösung.

Verbindung $C_{24}H_{30}O_6N_2$ vom Schmelzpunkt 232°. *B.* Aus dem Azin der Campheroxalsäure bei 15—20 Minuten langem Erhitzen auf 150—155° (J. B. T., R., *Am.* **36**, 273). — Dunkelgelbe Krystalle mit schwach rötlichem Ton (aus Essigester). F: 232°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in wäßr. Sodalösung.

Verbindung $C_{24}H_{30}O_5N_2$. *B.* Beim Erhitzen des Azins der Campheroxalsäure auf 150—155° (J. B. T., R., *Am.* **36**, 273). — Hellgelbe Prismen (aus Essigester). F: 221°.

Campheroxalsäure-methylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Campheroxalsäure mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (J. B. Tingle, *Am.* **20**, 334). — Nadeln (aus Ligroin). Rhombisch. F: 74,5—75°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Campheroxalsäure-äthylester $C_{14}H_{20}O_4 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Aus Campheroxalsäure durch 6-stdg. Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem absol. Alkohol (J. B. Tingle, *Am.* **20**, 331) oder durch 11—12-stdg. Kochen mit 90%igem Alkohol und konz. Schwefelsäure (J. B. Tingle, A. Tingle, *Am.* **21**, 256). Eine weitere Bildung s. im Artikel Campheroxalsäure, S. 796. — Nadeln (aus Ligroin). F: 40,5°; äußerst leicht löslich in organischen Mitteln (J. B. T., *Am.* **20**, 331). — Beim Erhitzen mit NH_4Cl und Kaliumhydroxyd in alkoh. Lösung entsteht Imino-[campheryl-(3)]-essigsäure-amid (Camphoformenamincarbonsäureamid, s. u.), beim Sättigen der konz. Lösung des Esters in absol. Alkohol mit NH_3 dagegen Amino-[campheryl-(3)]-glykolsäure-äthylester (s. u.) (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 387). Mit Hydroxylamin in der Kälte entsteht eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 120—121°, löslich in Sodalösung, unlöslich in Wasser (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 388). Mit Methylamin entsteht Methylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure-methylamid (Methylcamphoformenamincarbonsäuremethylamid, S. 801), mit Äthylamin die entsprechende Äthylverbindung (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 389). Mit Anilin erhält man bei 100° den Äthylester (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 379; J. B. T., A. T., *Am.* **23**, 226), bei 130° das Anilid der Phenylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure (Syst. No. 1653) (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 379; J. B. T., A. T., *Am.* **21**, 256). Phenylhydrazin liefert ein Monophenylhydrazon des Campheroxalsäureäthylesters (Syst. No. 2049) (J. B. T., *Soc.* **57**, 655; *Am.* **19**, 402; **20**, 339).

Amino-[campheryl-(3)]-glykolsäure-äthylester $C_{14}H_{23}O_4N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ CH\cdot C(OH)(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Sättigen einer konz. Lösung von Campheroxalsäureäthylester in absol. Alkohol oder Äther mit trocknem Ammoniakgas (J. B. Tingle, *Am. Soc.* **23**, 388). — Zerfällt allmählich in seine Komponenten. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 100° entsteht Imino-[campheryl-(3)]-essigsäure-amid (Camphoformenamincarbonsäureamid).

Monosemicarbazon des Campheroxalsäure-äthylesters $C_{15}H_{23}O_4N_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$. *B.* Aus Campheroxalsäureester und salzsaurem Semicarbazid mit Kaliumacetat und Alkohol bei 100° (J. B. Tingle, A. Tingle, *Am.* **23**, 227). Durch Esterifizierung des Semicarbazons der Campheroxalsäure mit Äthylalkohol und HCl (J. B. T., Robinson, *Am.* **36**, 261). — Nadeln (aus Essigester). F: 202° (J. B. T., A. T.), 191°; der Schmelzpunkt ändert sich mit der Schnelligkeit des Erhitzens (J. B. T., R.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol (J. B. T., R.), leicht in Chloroform und Äther (J. B. T., A. T.). — Geht beim Stehen mit alkoh. Salzsäure in Camphanopyrazolcarbonsäureäthylester (Syst. No. 3645) über (J. B. T., R.).

Campheroxalsäure-isoamylester $C_{17}H_{26}O_4 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO \\ CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von Campher, Isoamyloxalat und Natriumdraht in Ligroinlösung (J. B. Tingle, *Am.* **20**, 337). — Nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). Triklin. F: 98,5—99,5°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer in Chloroform und Äther.

Imino-[campheryl-(3)]-essigsäure-amid bezw. Amino-[campheryliden-(3)]-essigsäure-amid, „Camphoformenamincarbonsäureamid" $C_{12}H_{18}O_2N_2 =$

$C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot C(:NH)\cdot CO\cdot NH_2\end{smallmatrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C:C(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Campheroxalsäure-äthylester (1 Mol.-Gew.) beim Erhitzen mit NH_4Cl (3 Mol.-Gew.) und Kaliumhydroxyd (3 Mol.-Gew.) in alkoh. Lösung auf 100° (J. B. TINGLE, *Am. Soc.* **23**, 387). Beim Erhitzen des Amino-[campheryl-(3)]-glykolsäure-äthylesters (S. 800) mit alkoh. Ammoniak im verschlossenen Rohr auf 100° (J. B. T.). — Nadeln (aus Xylol). F: 227—228°. Leicht löslich in Xylol, schwer in Chloroform, Alkohol und Benzol. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol keine Färbung. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Campheroxalsäure. — Chloroplatinat. Orangefarbene Platten, schwer löslich.

Methylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure-methylamid bezw. **Methylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure-methylamid, „Methylcamphoformenamincarbonsäuremethylamid"** $C_{14}H_{22}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C:C(NH\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Campheroxalsäureäthylester (1 Mol.-Gew.), salzsaurem Methylamin (3 Mol.-Gew.) und Kaliumhydroxyd (3 Mol.-Gew.) in alkoh. Lösung durch Erhitzen auf 100° unter Druck (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 389). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 130°. Zersetzt sich langsam.

Äthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure-äthylamid bezw. **Äthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure-äthylamid, „Äthylcamphoformenamincarbonsäureäthylamid"** $C_{16}H_{26}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\CH\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\C:C(NH\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Campheroxalsäureäthylester mit Äthylamin in absol.-alkoh. Lösung auf 100° unter Druck (J. B. T., *Am. Soc.* **23**, 390). Aus Campheroxalsäureäthylester, salzsaurem Äthylamin und Kaliumhydroxyd beim Erhitzen in alkoh. Lösung unter Druck (T.). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 148°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, unlöslich in Ligroin. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol keine Färbung. — Zersetzt sich langsam unter Bildung von Äthylamin.

Bromcampheroxalsäure $C_{12}H_{15}O_4Br = C_{10}H_{14}OBr\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf Campheroxalsäure; konnte nicht frei von Oxalsäure erhalten werden (TINGLE, *Am.* **20**, 326). — Harte krystallinische Warzen. F: 130°. Leicht löslich in Chloroform und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Magnesiumamalgam Campheroxalsäure. — Kupfersalz. Hellblaue Krystalle (aus Wasser). F: 65°.

2. 1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(6)-[α-acetessigsäure]-(2), β-Oxo-α-[6-oxo-p-menthen-(8(9))-yl-(2)]-buttersäure, α-[6-Oxo-p-menthen-(8(9))-yl-(2)]-acetessigsäure, α-[Dihydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure $C_{14}H_{20}O_4 = CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}CO\text{———}CH_2\\CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot C<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_3\end{smallmatrix}$.

Äthylester $C_{16}H_{24}O_4 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:O)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Zinkstaub, Eisessig und rauchender Salzsäure auf α-[8-Chlor-tetrahydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure-äthylester (S. 795) bei ca. 50° (RABE, WEILINGER, *B.* **37**, 1668). — Dickflüssiges, schwach gelbstichiges Öl. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ rotviolette Färbung. — Entfärbt sodahaltige $KMnO_4$-Lösung sofort. Durch sukzessives Erhitzen mit Natriumäthylat und mit 20%iger Kalilauge wird 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(1)-on-(7) (Bd. VIII, S. 30) erhalten.

3. Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$ =

```
              CH3
        H2C-·C·-CH-CH2-C·OH
HO·HC-·C·-CH-CH2-C·CH(CH3)·CO2H     bezw.
              CH3

              CH3
        H2C-·C·-CH-CH2-CO
HO·HC-·C·-CH-CH2-CH·CH(CH3)·CO2H    s. S. 948.
              CH3
```

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_4O_4$.

1. *Cyclohexadien-(1.3)-dion-(5.6)-carbonsäure-(1), 5.6-Diketo-$\Delta^{1.3}$-dihydrobenzoesäure, Benzochinon-(1.2)-carbonsäure-(3)* $C_7H_4O_4$ = $HC\!<\!{CH\cdot CH \atop CO\cdot CO}\!>\!C\cdot CO_2H$.

Benzochinon-(1.2)-diazid-(1)-carbonsäure-(3) $C_7H_4O_3N_2$ = $(O:)(N_2)C_6H_3\cdot CO_2H$. s. 3-Diazo-salicylsäure, Syst. No. 2201.

2. *Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-carbonsäure-(1), 3.6-Diketo-$\Delta^{1.4}$-dihydrobenzoesäure, Benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2), Chinoncarbonsäure* $C_7H_4O_4$ = $HC\!<\!{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}\!>\!C\cdot CO_2H$.

Chinon-oxim-(4)-carbonsäure-(2) bezw. **4-Nitroso-phenol-carbonsäure-(2), 5-Nitroso-salicylsäure**[1] $C_7H_5O_4N$ = $(HO\cdot N:)(O:)C_6H_3\cdot CO_2H$ bezw. $(ON)(HO)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (s. u.) mit verd. Natronlauge (HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, KELLNER, *B.* **42**, 2757). — Grüne Nadeln oder Schuppen (aus Benzol); in kleinen Mengen aus Wasser umkrystallisierbar (H., B., E., K.). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 162—163° unter Zersetzung; schmilzt bei langsamem Erwärmen bei 156° unter explosiver Zersetzung; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H., B., *B.* **40**, 4742); in Äther und anderen organischen Mitteln mit grüner Farbe löslich (H., B., E., K.). — Liefert mit p-Nitro-benzylcyanid in absol. Alkohol in Gegenwart von Natriummethylat das Azomethin $HO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 1911) (H., B., E., K.). — Mononatriumsalz. Löst sich mit grüner Farbe; die Lösung wird durch Alkalizusatz sofort braun (H., B., E., K.). — Silbersalz. Braun; explodiert beim Erhitzen (H., B., E., K.).

Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2) bezw. **4-Nitroso-N-methyl-anilin-carbonsäure-(2), 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure** $C_8H_8O_3N_2$ = $(HO\cdot N:)(CH_3\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2H$ bezw. $(ON)(CH_3\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol oder Eisessig oder in wäßr. rauchender Salzsäure stehen und zerlegt das entstandene Hydrochlorid durch die äquivalente Menge Soda in Wasser (G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *C.* **1902** II, 448; HOUBEN, BRASSERT, *B.* **40**, 4740; H., ETTINGER, *B.* **42**, 3192). Man läßt $NaNO_2$ auf N-Methyl-anthranilsäure (Syst. No. 1894) in rauchender Salzsäure einwirken und behandelt das gebildete Hydrochlorid mit etwas weniger als der zur Zerlegung erforderlichen Menge Soda oder Natriumacetat (H., B., E., *B.* **42**, 2750). — Smaragdgrüne Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). Nicht unbeträchtlich löslich in heißem Wasser (H., B., E.); fast unlöslich in Äther, unlöslich in Petroläther (H., B.). — Wird oberhalb 100° langsam dunkel und zersetzt sich plötzlich (H., B.). Liefert bei der Reduktion mit Magnesium und NH_4Cl in verd. Ammoniak eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_4N_4$ (s. u.) (H., B., E.). Liefert beim Stehen mit verd. Natronlauge Chinon-oxim-(4)-carbonsäure-(2) (H., B., E.). Läßt sich mit Benzylcyanid in siedendem absol. Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat zu dem Azomethin $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1905) kondensieren; reagiert analog auch mit anderen Verbindungen mit saurer Methylengruppe (H., B., E.). — $C_8H_8O_3N_2 + HCl$. Krystallinisches Pulver. Gelb (H., B., E.). Schwer löslich in konz. Salzsäure; löslich in verd. Salzsäure (H., B., E.). Wird durch Wasser unter Bildung der freien 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure gespalten (H., B., E.). Beim Erhitzen entsteht 4-Nitroso-N-methyl-anilin (Bd. VII, S. 626) (SCH., F.).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_4N_4$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure mit Magnesium und NH_4Cl in verd. Ammoniak (HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, *B.* **42**, 2756). — Blaue Körner von kupferartigem Glanz. Löslich in heißem Anilin und in kaltem Eisessig mit tiefblauer Farbe; sonst unlöslich. Mineralsäuren lösen mit rotblauer Farbe.

Chinon-äthylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2) bezw. **4-Nitroso-N-äthyl-anilin-carbonsäure-(2), 5-Nitroso-N-äthyl-anthranilsäure** $C_9H_{10}O_3N_2$ = $(HO\cdot N:)(C_2H_5\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2H$ bezw. $(ON)(C_2H_5\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Nitroso-N-äthyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) durch alkoh. Salzsäure unter Eiskühlung (HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, *B.* **42**, 2752). Durch Nitrosierung der N-Äthyl-anthranilsäure (Syst. No. 1894) mit $NaNO_2$ in rauchender Salzsäure unter Eiskühlung (H., B., E.). — Grüne Nädelchen (aus Wasser), hellgrüne rektangulär-prismatische Stäbchen (aus Benzol). Beginnt bei ca. 140° sich zu zersetzen, verpufft bei ca. 152° unter Entwicklung brauner Dämpfe. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

— Namentlich im feuchten Zustande sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft. Wird durch Salzsäure leicht in ein glänzendes schwarzes Krystallpulver verwandelt. — Hydrochlorid. Gelb.

Chinon-acetimid-(4)-oxim-(1)-carbonsäure-(2) bezw. **4-Nitroso-N-acetyl-anilin-carbonsäure-(3), 6-Nitroso-3-acetamino-benzoesäure** $C_9H_8O_4N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot N:)(HO\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot CO\cdot NH)(ON)C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd (Syst. No. 1873) in Benzol im Sonnenlicht (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* **24**, 7). — Gelbliche Nadeln. Löst sich in Eisessig mit grüner Farbe. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 240°.

Benzochinon-(1.4)-diazid-(4)-carbonsäure-(2), Chinon-diazid-(4)-carbonsäure-(2) $C_7H_4O_3N_2 = (N_2)(:O)C_6H_3\cdot CO_2H$ s. 5-Diazo-salicylsäure, Syst. No. 2201.

Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester bezw. **4-Nitroso-N-methyl-anilin-carbonsäure-(2)-methylester, 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-methylester** $C_9H_{10}O_3N_2 = (HO\cdot N:)(CH_3\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $(ON)(CH_3\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure-methylester durch Natriumnitrit in rauchender Salzsäure unter Eiskühlung (HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, *B.* **42**, 2751). — Hellgrüne Nädelchen (aus viel Petroläther + wenig Ligroin). F: 119° (korr.).

Chinon-äthylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester bezw. **4-Nitroso-N-äthyl-anilin-carbonsäure-(2)-methylester, 5-Nitroso-N-äthyl-anthranilsäure-methylester** $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (HO\cdot N:)(C_2H_5\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $(ON)(C_2H_5\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-anthranilsäure-methylester (Syst. No. 1894) in rauchender Salzsäure durch $NaNO_2$ unter Eiskühlung (HOUBEN, *B.* **42**, 3195). — Grüne Nädelchen (aus Ligroin). F: 91°.

Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester bezw. **4-Nitroso-N-methyl-anilin-carbonsäure-(2)-äthylester, 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-äthylester** $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (HO\cdot N:)(CH_3\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(ON)(CH_3\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure-äthylester (Syst. No. 1894) in rauchender Salzsäure durch $NaNO_2$ unter Eiskühlung (HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, *B.* **42**, 2751). — Grasgrüne Nädelchen (aus Alkohol). F: 89°. Beträchtlich löslich in heißem Wasser, auch sonst löslich.

Chinon-äthylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester bezw. **4-Nitroso-N-äthyl-anilin-carbonsäure-(2)-äthylester, 5-Nitroso-N-äthyl-anthranilsäure-äthylester** $C_{11}H_{14}O_3N_2 = (HO\cdot N:)(C_2H_5\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(ON)(C_2H_5\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Äthyl-anthranilsäure-äthylester (Syst. No. 1894) in rauchender Salzsäure durch $NaNO_2$ unter Eiskühlung (HOUBEN, *B.* **42**, 3196). — Glänzendgrüne Fäden (aus Ligroin). F: 87—88°.

Chinondioxim-carbonsäureäthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = (HO\cdot N:)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Succinylobernsteinsäurediäthylester (S. 894) in sehr verd. Natronlauge mit alkal. Hydroxylaminlösung; man läßt 1 Stde. bei Luftabschluß stehen und fällt dann durch verd. Salzsäure (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1282). — Dünne Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 160°.

Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-phenylester bezw. **4-Nitroso-N-methyl-anilin-carbonsäure-(2)-phenylester, 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-phenylester** $C_{14}H_{12}O_3N_2 = (HO\cdot N:)(CH_3\cdot N:)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ bezw. $(ON)(CH_3\cdot NH)C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von N-Methyl-anthranilsäure-phenylester (Syst. No. 1894) in rauchender Salzsäure mit $NaNO_2$ unter Eiskühlung (HOUBEN, *B.* **42**, 3194). — Glänzendgrüne Nadeln (aus Ligroin). F: 135—136°.

3. ***Cyclohexadien-(1.5)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1), 3.4-Diketo-$\Delta^{1.5}$-dihydrobenzoesäure, Benzochinon-(1.2)-carbonsäure-(4)*** $C_7H_4O_4 = OC<\begin{matrix}CO\cdot CH\\CH:CH\end{matrix}>C\cdot CO_2H$.

Benzochinon-(1.2)-diazid-(2)-carbonsäure-(4) $C_7H_4O_3N_2 = (N_2)(O:)C_6H_3\cdot CO_2H$ s. 4-Oxy-3-diazo-benzoesäure, Syst. No. 2201.

2. 2.4.5-Trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-carbonsäure-(1), Pseudocumochinon-eso-carbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ =

$CH_3\cdot C<\begin{matrix}CO\cdot C(CH_3)\\C(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>C\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln einer salzsauren Lösung von Diaminodurylsäure $(CH_3)_3C_6(NH_2)_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1905) mit Eisenchlorid in der Kälte (NEF, *A.* **237**, 11). Aus Dioxydurylsäure (S. 433) durch Oxydation mit alkoh. Eisenchloridlösung oder mit kalter Salpetersäure (D: 1,4) (N.). — Tiefgoldgelbe Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich bei 130° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in

kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Wird von Reduktionsmitteln in Dioxydurylsäure übergeführt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht 6-Nitro-pseudocumochinon (Bd. VII, S. 661). Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. — $AgC_{10}H_9O_4$. Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_4 = (O:)_2C_6(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5I (NEF, *A.* **237**, 15). — Goldgelbe Nadeln. F: 51°. Sublimiert leicht in gelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Ligroin.

3. Santonsäure und Metasantonsäure

$C_{15}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. Von den vielen möglichen diastereoisomeren Formen dieser Konstitution sind nur zwei, Santonsäure und Metasantonsäure, und zwar beide nur in ihrer linksdrehenden Form bekannt. Zur Konstitution der beiden Säuren vgl. FRANCESCONI, *R. A. L.* [5] **5** II, 217; *G.* **29** II. 183, 188, 211, 212; vgl. indessen WEDEKIND, *Ar.* **244**. 634; HARRIES, STÄHLER, *B.* **37**, 259.

```
          CH3
          |
   H2C⌐ C ⌐CH⌐ CH2 ⌐CO
    |   |        
   OC⌐ C ⌐CH⌐ CH2 ⌐CH·CH(CH3)·CO2H
          |
          CH3
```

a) ***Santonsäure*** $C_{15}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 48-stdg. Kochen von Santonin (Syst. No. 2479) (FR., *G.* **29** II, 224; vgl. CANNIZZARO, SESTINI, *G.* **3**, 241; *B.* **6**, 1201; HVOSLEF, *B.* **6**, 1471) oder von Chromosantonin (Syst. No. 2479) (MONTEMARTINI, *G.* **32** I, 352) mit heißgesättigtem Barytwasser. — Krystalle (aus Wasser, verd. Alkohol oder Äther). Rhombisch (bisphenoidisch) (SCACCHI, *G.* **3**, 243; STRÜVER, *G.* **6**, 349; *Z. Kr.* **2**, 596; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 449, 466). F: 161—163° (CAN., SEST., *G.* **3**, 243; *B.* **6**, 1201), 163—164° (FR., *G.* **29** II. 224), 168° (NASINI, *G.* **13**, 163). $D_4^{26,5}$: 1,251 (CARNELUTTI, NAS., *G.* **10**, 531, 538; *B.* **13**, 2210). 100 Tle. Wasser von 17° (FR., *G.* **29** II, 224), 17,5° (CAN., SEST., *G.* **3**, 242) lösen 0,559 Tle.: leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig, weniger in CS_2 (CAN., SEST., *G.* **3**, 242; FR., *G.* **29** II, 224). $[\alpha]_D^{26,5}$: —70,31° (in Chloroform; p = 4,4763) (CAR., NAS., *G.* **10**, 530, 538; *B.* **13**, 2210); $[\alpha]_D^{20}$: —74° (in Chloroform; c = 27,192) (NAS., *G.* **13**, 164); $[\alpha]_D^{9}$: —74,1° (1,32%ige Lösung in 50-volumprozentigem Alkohol) (ANDREOCCI, *G.* **25** I, 468). Beeinflussung des optischen Drehungsvermögens durch Salzsäure verschiedener Konzentration: A., *G.* **25** I, 468. Rotationsdispersion in Chloroformlösung: NAS., *G.* **13**, 163. — Läßt sich nicht wieder in Santonin zurückverwandeln (CAN., SEST., *G.* **3**, 244; *B.* **6**, 1201). Wandelt sich bei der Destillation im luftverdünnten Raume in die isomere Metasantonsäure (S. 811) um (CAN., VALENTE, *G.* **8**, 310). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in Sodalösung bei 3—6° entstehen Oxalsäure und α-Santorsäure (Bd. IX, S. 995) (FR., *G.* **22** I, 197; vgl. *G.* **23** II, 457; **29** II, 206). Bei der Behandlung von santonsaurem Natrium mit 5%igem Natriumamalgam entsteht Hydrosantonsäure (Syst. No. 1399) (CAN., *G.* **6**, 341). Durch Einw. von Brom in Chloroform bei Gegenwart von Wasser entsteht Triketosantonsäure (Syst. No. 1371) neben „Tribrom-α-santonin" $C_{15}H_{15}O_3Br_3$ (S. 805) (FR., *G.* **29** II, 252, 256). Santonsäure wird von HCl nicht verändert (FR., CUSMANO, *G.* **38** II, 105). Verhalten gegen Kalilauge und gegen Salzsäure unter Einw. des Sonnenlichtes: FR., MAGGI, *G.* **33** II, 71. Bei anhaltendem Kochen der Santonsäure mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor entstehen ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ (Bd. V, S. 172 unter dem Namen „Santon" aufgeführt), ein Jodid $C_{15}H_{25}I$ [Kp_5: 143—145° (Zers.)], „α-Metasantonin" (S. 805) und „β-Metasantonin" (S. 805) (CAN., AMATO, *G.* **4**, 447, 452; *B.* **7**, 1104, 1105; CAN., CAR., *G.* **8**, 318, *A.* **10**, 461). Bei ca. 3-stdg. Erwärmen von 20 g Santonsäure mit 200 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhält man Metasantonin, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 2479) (CAN., VALENTE, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **3**, 242; vgl. FR., *G.* **25** II, 464). Verhalten gegen Natriumnitrit in essigsaurer Lösung: FR., FERRULLI, *G.* **33** I, 191, 197. Erwärmt man eine Lösung von Santonsäure in Chloroform mit PCl_5, so bildet sich eine Verbindung $C_{45}H_{54}O_{10}Cl_3P$ (S. 805) (CAN., CAR., *G.* **10**, 459). Beim Erwärmen von Santonsäure mit PCl_3 am Rückflußkühler entsteht Santonsäurechlorid (S. 811) (CAN., VAL., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **1**, 27; *G.* **8**, 309; vgl. FR., *G.* **29** II, 202). Analog reagiert Santonsäure mit PBr_3 und PI_3 in Chloroformlösung (CAN., CAR., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **1**, 28; CAN., VAL., *G.* **8**, 309). Santonsäurechlorid entsteht auch beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Santonsäure und Acetylchlorid im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (VAL., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **1**, 26). Erhitzt man Santonsäure mit Eisessig im geschlossenen Rohr

```
          CH3
          |
   H2C⌐ C ⌐CH   CH2 ⌐CO  CH3
    |   |              |
   OC⌐ C ⌐CH⌐ CH2 ⌐CH·C·CO2H
          |              |
          CH3            H
```

```
          CH3
          |
   H2C⌐ C ⌐CH⌐ CH2 ⌐C ——————— O
    |   |           ||         |
   OC⌐ C ⌐CH⌐ CH2 ⌐C·CH(CH3)·CO
          |
          CH3
```

auf 200°, so bildet sich in geringer Menge Santonid (S. 806) (FR., G. **25** II, 471). Bei 7—8-stdg. Erhitzen von Santonsäure mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 280—290° entsteht Metasantonsäure (S. 811) (FR., G. **25** II, 469; **29** II, 233). Kocht man Santonsäure mehrere Stunden mit Eisessig, destilliert dann die Essigsäure ab und erhitzt den Rückstand auf 180°, so erhält man Santonid (S. 806); erhitzt man aber auf 260—300°, so bildet sich Parasantonid (S. 806) (CAN., VAL., G. **8**, 315, 316; vgl. FR., R. A. L. [5] **12** II, 205). Bei 6—7-stdg. Erhitzen von Santonsäure mit ca. der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler wird Acetylsantonsäure (S. 811), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat Diacetylmetasantonsäure (S. 812) gebildet (FR., G. **25** II, 462, 469; vgl. **29** II, 200, 203). Läßt man auf 1 Mol.-Gew. Santonsäure in wäßr. Lösung in der Kälte eine wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. essigsaurem Phenylhydrazin einwirken, so erhält man das Santonsäure-mono-phenylhydrazon (Syst. No. 2049), erhitzt man dagegen Santonsäure mehrere Stunden mit einem Überschuß von Phenylhydrazin auf 120—130°, so entsteht ein Bis-phenylhydrazin-Derivat der Santonsäure (Syst. No. 2049) (FR., G. **29** II, 228, 229; vgl. FR., Santonina e suoi derivati [Rom 1904], S. 139). Beim Behandeln der Santonsäure mit Benzoldiazoniumchlorid in Natronlauge erhält man Bis-benzolazo-santonsäure (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) (WEDEKIND, B. **31**, 1681; WE., O. SCHMIDT, B. **36**, 1387); mit der Tetrazoverbindung aus Tolidin entsteht Ditolyldisazodisantonsäure (Syst. No. 2197) (WE., B. **36**, 1396). — Zur pharmakologischen Wirkung der Santonsäure vgl. STRAUB, H. **43**, 245.

$NaC_{15}H_{19}O_4$. Zerfließliche nadelförmige Krystallaggregate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CAN., SEST., G. **3**, 245). — $AgC_{15}H_{19}O_4$. Weißer Niederschlag (CAN., SEST., G. **3**, 246). — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$. Mikroskopische Nädelchen (aus Wasser durch Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CAN., SEST., G. **3**, 246).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Santonsäure.

„Tribrom-α-santonin" $C_{15}H_{15}O_3Br_3$. *B.* Bei raschem Hinzufügen von 12 ccm Brom in 12 ccm Chloroform zu einer gut gekühlten Lösung von 10 g Santonsäure in 50 ccm mit Wasser angefeuchtetem Chloroform, neben Triketosantonsäure (Syst. No. 1371) (FRANCESCONI, G. **29** II, 256). — Krystalle (aus Äther + Essigester). F: 187—188°. Ziemlich löslich in Essigester, wenig löslich in Äther in der Wärme, unlöslich in der Kälte.

Verbindung $C_{45}H_{54}O_{10}Cl_3P = O:P(C_{15}H_{18}O_3Cl)_3$. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von Santonsäure in $CHCl_3$ mit PCl_5 am Rückflußkühler auf dem Wasserbade (CANNIZZARO, CARNELUTTI, G. **10**, 459). — Nadeln (aus $CHCl_3$ durch Äther). F: 198°. — Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser auf 120° in HCl, H_3PO_4 und Santonsäure.

„α-Metasantonin" $C_{15}H_{18}O_3$. *B.* Neben „β-Metasantonin" (s. u.) und anderen Produkten bei längerem Kochen von Santonsäure mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (CANNIZZARO, AMATO, G. **4**, 447, 452; B. **7**, 1104, 1105; CAN., CAR., G. **8**, 318; **10**, 461). In größerer Menge entstehen „α- und β-Metasantonin" durch 10-stdg. Kochen von 10 g Parasantonid (S. 806) mit 70 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 10 g rotem Phosphor am Rückflußkühler oder aus Parasantonsäure (S. 807) in analoger Weise (CAN., CAR., G. **10**, 462). Aus Parasantonid (S. 806) oder Parasantonsäure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (CAN., CAR., G. **10**, 462). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch bisphenoidisch (STRÜVER, G. **8**, 346; Z. Kr. **2**, 592; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 462). F: 160,5° (CAN., AM., G. **4**, 453; B. **7**, 1105). Kp_{10}: 238—240° (CAN., AM., G. **4**, 453). D_4^{25}: 1,1975 (CAR., NASINI, G. **10**, 527, 538; B. **13**, 2210). Wenig löslich in kaltem, löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (CAN., AM. G. **4**, 453). Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, unlöslich in wäßr., löslich in alkoh. Kalilauge (CAN., CAR., G. **10**, 464). $[\alpha]_D^{25}$: +118,76° (in Chloroform; p = 1,0362) (CAR., NAS., G. **10**, 527, 538; B. **13**, 2210). — Verändert sich nicht am Licht (CAN., AM., G. **4**, 452; B. **7**, 1105). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroformlösung bildet sich ein Monobromderivat (s. u.) (CAN., CAR., G. **8**, 320; **10**, 464); bei Einw. eines Überschusses von Brom ohne Solvens erhält man dagegen ein Dibromderivat (s. u.) (CAN., CAR., G. **10**, 464). Wird von PCl_3, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nicht angegriffen (CAN., CAR., G. **8**, 319; **10**, 464).

„Brom-α-metasantonin" $C_{15}H_{17}O_3Br$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von „α-Metasantonin" in $CHCl_3$ mit der äquivalenten Menge Brom auf dem Wasserbade (CANNIZZARO, CARNELUTTI, G. **8**, 320; G. **10**, 464). — Seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$ durch Äther). F: 212°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Äther.

„Dibrom-α-metasantonin" $C_{15}H_{16}O_3Br_2$. *B.* Durch Behandeln von „α-Metasantonin" mit überschüssigem Brom (CANNIZZARO, CARNELUTTI, G. **10**, 464). — Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Etwas löslich in kochendem Wasser, ziemlich in $CHCl_3$ und Äther.

„β-Metasantonin" $C_{15}H_{18}O_3$. *B.* Entsteht neben „α-Metasantonin" beim Kochen von Santonsäure, Parasantonsäure (S. 807) oder Parasantonid (S. 806) mit Jodwasserstoff-

säure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **8**, 319; **10**, 462). — Krystalle (aus Äther). Monoklin sphenoidisch (STRÜVER, *G.* **8**, 348; *Z. Kr.* **2**, 593; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 463). F: 136° (CAN., CAR., *G.* **8**, 319). D_4^{26}: 1,1649 (CAR., NASINI, *G.* **10**, 528, 538; *B.* **13**, 2210). Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, unlöslich in wäßr., löslich in alkoh. Kalilauge (CAN., CAR., *G.* **10**, 464). $[\alpha]_D^{26}$: +118,76° (in Chloroform; p = 1,0366) (CAR., N., *G.* **10**, 528, 538; *B.* **13**, 2210); $[\alpha]_D^{20}$: + 124° (in Chloroform; c = 2,206) (N., *G.* **13**, 156). Rotationsdispersion in Chloroformlösung: N., *G.* **13**, 155. — Verhält sich gegen Brom (CAN., CAR., *G.* **10**, 464), Acetanhydrid, Acetylchlorid, PCl_3 (CAN., CAR., *G.* **8**, 319; **10**, 464) wie „α-Metasantonin" (S. 805).

„Brom-β-metasantonin" $C_{15}H_{17}O_3Br$. *B.* Beim Erwärmen von „β-Metasantonin" mit der äquivalenten Menge Brom in Chloroform auf dem Wasserbade (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **10**, 464). — Krystalle. F: 114° (CAN., CAR., *G.* **8**, 320; **10**, 464). Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform (CAN., CAR., *G.* **10**, 464).

„Dibrom-β-metasantonin" $C_{15}H_{16}O_3Br_2$. *B.* Aus „β-Metasantonin" und einem Überschuß von Brom (CAN., CAR., *G.* **10**, 465). — Nadeln (aus Chloroform durch Äther). F: 186° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, wenig in Äther.

Santonid $C_{15}H_{18}O_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Santonsäure mit Eisessig, Abdestillieren der Essigsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 180° (CANNIZZARO, VALENTE, *G.* **8**, 315). In geringer Menge beim Erhitzen von Santonsäure mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 200° (FRANCESCONI, *G.* **25** II, 471). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch (bisphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **8**, 347; *Z. Kr.* **2**, 591; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 464). F: 127.5° (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 529; NAS., *G.* **13**, 149), 127—127,5° (CAN., VAL.), 127° (FR.). $D_4^{26,5}$: 1,1967 (CAR., NAS., *G.* **10**, 529, 538; *B.* **13**, 2210). Löslich in Alkohol und Äther (FR.), ziemlich löslich in Chloroform (NAS.), unlöslich in Wasser und Alkalicarbonaten (FR.). $[\alpha]_D^{20}$: + 693° (in Alkohol; c = 4,046) (NAS., *G.* **13**, 155); $[\alpha]_D^{26,5}$: + 744,61° (in Chloroform; p = 1,0377) (CAR., NAS., *G.* **10**, 529, 538; *B.* **13**, 2210); $[\alpha]_D^{20}$: + 757,7° (in Chloroform; c = 30,520) (NAS., *G.* **13**, 151). Rotationsdispersion in alkoholischer und in Chloroformlösung: NAS., *G.* **13**, 149. — Bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure bildet sich Isosantonsäure (s. u.); diese entsteht auch beim Lösen von Santonid in Kalilauge (FR.). Wird von PCl_3 oder Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (CAN., VAL.).

Isosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *B.* Aus Santonid (s. o.) durch Behandlung mit rauchender Salzsäure oder durch Lösen in Alkalilauge und Fällen mit Salzsäure (FRANCESCONI, *G.* **25** II, 471). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 152°. Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: — 73,92° (in Chloroform; c = 3,38). — Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Bildet beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ihr Lacton Santonid zurück.

Isosantonsäure-methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{14}H_{19}O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der Isosantonsäure mit Chlorwasserstoff in der Kälte (FR., *G.* **25** II, 472). — Krystalle (aus Äther). F: 69—70°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester. $[\alpha]_D^{25}$: — 50,2° (in Chloroform; c = 2,2916).

Isosantonsäure-äthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{14}H_{19}O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (FR., *G.* **25** II, 473). — F: 76°.

Parasantonid $C_{15}H_{18}O_3$. (Das Molekulargewicht ist kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt; vgl. FRANCESCONI, *R. A. L.* [5] **12** II, 205, 206.) — *B.* Man kocht 100 g Santonsäure 5—6 Stdn. mit 500 ccm Eisessig, destilliert dann den Eisessig ab und erhitzt den Rückstand auf 260—300° (CANNIZZARO, VALENTE, *G.* **8**, 315, 316; vgl. FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 205). Beim Erhitzen von Metasantonsäure (S. 811) auf 260—300° (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 205). Aus Parasantonsäure (S. 807) und Acetanhydrid (FR., *R. A. L.* [5] 12 II, 206). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch (bisphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **8**, 338; *Z. Kr.* **2**, 590; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 464). F: 110° (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 529), 110—110,5° (CAN., VAL.). D_4^{26}: 1,1957 (CAR., NAS., *G.* **10**, 530, 538; *B.* **13**, 2210); D_4^{20}: 1,2015; sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäureanhydrid, äußerst leicht in Chloroform (NAS., *G.* **13**, 145; *B.* **14**, 1513). $[\alpha]_D^{26}$: + 897,25° (in Chloroform; p = 1,0368) (CAR., NAS., *G.* **10**, 530, 538; *B.* **13**, 2210); $[\alpha]_D^{20}$: + 891,9° (in Chloroform; c = 50,265) (NAS., *G.* **13**, 145). Rotationsdispersion in Chloroformlösung: NAS., *G.* **13**, 145. — Geht beim Behandeln mit Salzsäure oder Alkalilauge in Parasantonsäure (S. 807) über (CAN., VAL.); diese Umwandlung findet auch beim Erhitzen mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung statt (FR., *G.* **25** II, 474). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht ein Gemisch von „α- und β-Metasantonin" (S. 805) (CAN., CAR., *G.* **10**, 462). Wird von PCl_3 oder von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (CAN., VAL.). Beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lösung des Parasantonids erhält man Parasantonid-imid (S. 807) (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 207). Mit Hydroxylamin entsteht in der Kälte Parasantonhydroxamsäure (?) $C_{15}H_{21}O_4N$ (S. 807), in der Wärme eine Verbindung $C_{15}H_{18}O_2N_2$ (S. 808) (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 267).

Parasantonid-imid $C_{15}H_{19}O_2N$. *B.* Beim Sättigen der alkoh. Lösung des Parasantonids mit gasförmigem Ammoniak (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 207). — Krystalle. F: 216—217°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Essigester; $[\alpha]_D$: +1135° (0,6687 g in 25 ccm Alkohol). Löslich in konz. Salzsäure, löslich in konz. siedenden Alkalien unter NH_3-Entwicklung und Bildung von Parasantonsäure (s. u.). — Liefert mit Acetanhydrid ein Acetylderivat $C_{17}H_{21}O_3N$ (s. u.).

Acetylderivat des Parasantonid-imids $C_{17}H_{21}O_3N$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 1 g Parasantonid-imid in etwa 7—8 ccm Acetanhydrid (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 208). — Nadeln (aus wasserfreiem Äther). F: 169—170°. Leicht löslich in Essigester und in Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: +697,2° (0,3258 g in 25 ccm Alkohol). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge zuerst Parasantonid-imid und dann Parasantonsäure (s. u.).

Parasantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *B.* Entsteht aus Parasantonid (S. 806) durch Kochen mit Natronlauge oder durch Auflösen in warmer verd. Salzsäure (CANNIZZARO, VALENTE, *G.* **8**, 312). — Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Äther). Rhombisch bisphenoidisch (STRÜVER, *G.* **8**, 340; *Z. Kr.* **2**, 599; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 470). F: 170° (FRANCESCONI, *G.* **25** II, 474). D_4^{25}: 1,2684 (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 534, 538; *B.* **13**, 2210). Mäßig löslich in Wasser und Äther (CAN., VAL.). $[\alpha]_D^{26}$: —98,51° (in Chloroform; p = 4,4702) (CAR., NAS., *G.* **10**, 534, 538; *B.* **13**, 2210). Starke Säure; die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (CAN., VAL.). — Bei der Einw. von Brom in Chloroform wird Dibromparasantonsäure (S. 808) erhalten (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 306). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure ein Gemisch von „α- und β-Metasantonin" (S. 805) (CAN., CAR., *G.* **10**, 462). Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder PCl_3 wieder in ihr Lacton Parasantonid (S. 806) über (CAN., VAL.). Mit Hydroxylamin in alkal. Lösung entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{21}O_4N$ (s. u.) (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 304). — Natriumsalz. Glänzende Blättchen (aus Wasser) (CAN., VAL.). — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 130°). Nadeln (aus Wasser) (CAN., VAL.).

Verbindung $C_{15}H_{21}O_4N$. *B.* Aus 10 g Parasantonsäure und 15 g salzsaurem Hydroxylamin in stark alkal. Lösung (FRANCESCONI, *R. A. L.* [5] **12** II, 304). — Prismen oder würfelförmige Polyeder (aus Alkohol). Würfel (aus Essigester). Schmilzt bei 239—240° unter Bräunung und Gasentwicklung. $[\alpha]_D^{28}$: —92,7° (0,1222 g in 25 ccm Alkohol). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird eine Verbindung $C_{15}H_{19}O_3N$ (s. u.) erhalten.

Verbindung $C_{15}H_{19}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{15}H_{21}O_4N$ (s. o.) mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 305). — Prismen (aus Äther). F: 171—172°. Unlöslich in Alkalicarbonaten, schwer löslich in Ätzalkalien. $[\alpha]_D$: +201,7° (0,3303 g in 50 ccm Alkohol). — Geht bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge wieder in die Verbindung $C_{15}H_{21}O_4N$ über.

Parasantonsäure-methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{14}H_{19}O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende methylalkoholische Lösung der Parasantonsäure (CANNIZZARO, VALENTE, *G.* **8**, 313). — Krystalle (aus Methylalkohol oder Äther). Rhombisch (bisphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **8**, 343; *Z. Kr.* **2**, 606; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 470). F: 183—184° (CAN., VAL.). $D_4^{26,5}$: 1,1777 (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 535, 538; *B.* **13**, 2210). Wenig löslich in Alkohol und Äther in der Kälte (CAN., VAL.). $[\alpha]_D^{26,5}$: —108,91° (in Chloroform; p = 4,7702) (CAR., NAS.).

Parasantonsäure-äthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{14}H_{19}O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoh. Lösung der Parasantonsäure (CAN., VAL., *G.* **8**, 314). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch (bisphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **8**, 342; *Z. Kr.* **2**, 606; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 471). F: 172° (CAN., VAL.), 173° (NASINI, *G.* **13**, 157). D_4^{26}: 1,153 (CARNELUTTI, NAS., *G.* **10**, 535, 538; *B.* **13**, 2210). Löslich in Alkohol, etwas löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Äther (CAN., VAL.). $[\alpha]_D^{26}$: —99,98° (in Chloroform; p = 4,9775) (CAR., NAS.), $[\alpha]_D^{20}$: —99° (in Chloroform; c = 8,826) (NAS.). Rotationsdispersion in Chloroformlösung: NAS.

Parasantonsäure-propylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{14}H_{19}O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Parasantonsäure in Propylalkohol (NASINI, *G.* **13**, 159). — Prismen (aus Äther). F: 113° (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 536; *B.* **13**, 2209). D_4^{26}: 1,1448; $[\alpha]_D^{26}$: —91,27° (in Chloroform; p = 5,2224) (CAR., NAS., *G.* **10**, 536, 538; *B.* **13**, 2210). $[\alpha]_D^{20}$: —91° (in Chloroform; c = 13,073) (NAS., *G.* **13**, 160). Rotationsdispersion in Chloroform: NAS.

Parasantonsäure-allylester $C_{18}H_{24}O_4 = C_{14}H_{19}O_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Parasantonsäure in Allylalkohol (NASINI, *G.* **13**, 161). — Krystalle. F: 149°. $[\alpha]_D^{20}$: —92° (in Chloroform; c = 8,699). Rotationsdispersion in Chloroform: N.

Parasantonhydroxamsäure(?) $C_{15}H_{21}O_4N$. *B.* Aus Parasantonid (S. 806) und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von Soda (FRANCESCONI, *R. A. L.* [5] **12** II, 268). — Nadeln (aus wäßr.-alkoh. Lösung). Erweicht bei 165°. F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, schwer in Äther. — Verliert bei 100° 1 Mol. Wasser unter Bildung

des Parasantonid-oximids (?) $C_{15}H_{19}O_3N$ (s. u.). Bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht eine Verbindung $C_{30}H_{36}O_5N_2$ (s. u.). Mit Hydroxylamin in der Wärme bildet sich eine Verbindung $C_{15}H_{18}O_2N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{18}O_2N_2$. *B.* Aus Parasantonid (S. 806) oder Parasantonhydroxamsäure (?) (S. 807) und Hydroxylamin in der Wärme (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 272). — Prismen. F: 171—172°. Mäßig löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in kalten Alkalicarbonaten. $[\alpha]_D^{28}$: —111,9° (in Alkohol; c = 0,3178).

Verbindung $C_{30}H_{36}O_5N_2$. *B.* Aus Parasantonhydroxamsäure (?) (S. 807) bezw. Parasantonid-oximid (?) (s. u.) bei ganz kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 269). — Nadeln (aus Acetanhydrid durch wasserfreien Äther). F: 258°. Mäßig löslich in siedendem Alkohol, wenig in Essigester, unlöslich in Äther. Unlöslich in Alkalicarbonaten.

Parasantonid-oximid (?) $C_{15}H_{19}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen von Parasantonhydroxamsäure (?) (S. 807) auf 100° (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 267, 268). — $[\alpha]_D$: +999,09° (0,6225 g in 25 ccm Alkohol). — Lagert sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Oxyparasantonid-imid (?) (s. u.) um. Bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht die Verbindung $C_{30}H_{36}O_5N$ (s. o.).

Oxyparasantonid-imid (?) $C_{15}H_{19}O_3N$. *B.* Man erhitzt 5 g Parasantonid-oximid (?) (s. o.) mit 40 ccm konz. Salzsäure zuerst 5—6 Minuten auf freier Flamme, dann 1 Stde. auf dem Wasserbade (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 270). — Krystalle (aus Essigester oder Alkohol). F: 256°. Sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. $[\alpha]_D$: +200,1° (0,5634 g in 25 ccm Alkohol). — Beständig gegen siedendes Wasser und Alkalicarbonate. Wird durch Ätzalkalien zur Oxyparasantonsäure (s. u.) verseift.

Oxyparasantonsäure $C_{15}H_{20}O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Oxyparasantonid-imid (?) (s. o.) mit Natronlauge (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 270). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: 189—190°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Benzol. $[\alpha]_D^{21,2}$: +89,80° (0,8174 g in 25 ccm Alkohol). — $Ba(C_{15}H_{19}O_5)_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

Oxyparasantonsäure-methylester $C_{16}H_{22}O_5 = C_{14}H_{19}O_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Oxyparasantonsäure (s. o.) in wenig Methylalkohol (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 271). — Nadeln (aus Essigester). F: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester. $[\alpha]_D^{25,6}$: +36,4° (0,3770 g in 25 ccm Alkohol).

Essigsäurederivat der Oxyparasantonsäure $C_{17}H_{22}O_6 = C_{15}H_{19}O_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei etwa 1-stdg. Kochen von 0,5 g Oxyparasantonsäure (s. o.) mit 5 ccm Acetanhydrid am Rückflußkühler (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 272). — Krystalle (aus Äther und Essigester). F: 207°. Ziemlich löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, etwas löslich in siedendem Wasser und Alkalicarbonaten. $[\alpha]_D^{25,7}$: +64,3° (0,1538 g in 25 ccm Alkohol).

Dibromparasantonsäure $C_{15}H_{18}O_4Br_2$. *B.* Bei der Einw. einer Lösung von 12,6 g Brom in 10—12 ccm Chloroform auf eine Lösung von 10 g Parasantonsäure (S. 807) in 150 ccm trocknem Chloroform unter Eiskühlung (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 306). — Prismen (aus Äther durch Ligroin). Bräunt sich beim Erhitzen auf 145—150°, schmilzt unter Zersetzung bei 176—177°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Essigester. $[\alpha]_D$: +28° (0,8480 g in 25 ccm Alkohol). — Beim Erwärmen einer Lösung der Dibromparasantonsäure in 50%igem Alkohol mit Zinkstaub und Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht Parasantonsäure. Dibromparasantonsäure verliert unter der Einwirkung von Wasser oder Alkalicarbonaten in der Wärme leicht Brom unter Bildung von Dioxyparasantonsäure (s. u.). Beim Erwärmen mit wäßr. Natronlauge auf dem Wasserbade bildet sich Dehydrodioxyparasantonsäure (s. u.). Sättigt man eine alkoh. Lösung der Dibromparasantonsäure mit Bromwasserstoff, so erhält man den Äthylester einer Säure $C_{15}H$[illegible]O_4Br (s. u.).

Äthylester $C_{17}H_{21}O_4Br$ einer Säure $C_{15}H_{17}O_4Br$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung der Dibromparasantonsäure (s. o.) mit Bromwasserstoff (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 307). — Tafeln. F: 93—95°. Leicht löslich in Äther, Essigester, Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Alkalicarbonaten.

Dioxyparasantonsäure $C_{15}H_{20}O_6$. *B.* Beim Erhitzen der Dibromparasantonsäure (s. o.) mit Wasser oder mit Alkalicarbonatlösungen (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 308). — Würfel. F: 206—207°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther. $[\alpha]_D^{25,4}$: —109,7° (0,3604 g in 25 ccm Alkohol). — $BaC_{15}H_{18}O_6 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Dehydrodioxyparasantonsäure $C_{15}H_{18}O_5$. *B.* Beim Erwärmen von Dibromparasantonsäure (s. o.) mit Natronlauge auf dem Wasserbade (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 309). — Nadeln (aus Essigester), Prismen (aus Wasser). F: 187—188°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, ziemlich löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. $[\alpha]_D^{27,2}$: —31,55° (0,6559 g in 25 ccm Alkohol). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entsteht Oxalsäure. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung der Dehydrodioxyparasantonsäure in konz. Salzsäure in der Wärme erhält man die Säure $C_{15}H_{19}O_5Cl$ (S. 809). Beim Erhitzen mit NaOH auf 250° bildet sich Dioxyparasantonsäure (s. o.). — $Ag_2C_{15}H_{16}O_5$. Nadeln. Etwas löslich in Wasser. — $BaC_{15}H_{16}O_5 + H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

Säure $C_{15}H_{19}O_5Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung der Dehydrodioxyparasantonsäure (S. 808) in konz. Salzsäure in der Wärme (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 310). — Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in Essigester, Alkohol und in siedendem Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: $-23{,}5^0$ (0,1548 g in 25 ccm Alkohol).

Ester $C_{18}H_{27}O_5Cl$. *B.* Beim Sättigen einer äthylalkoholischen Lösung der Dehydrodioxyparasantonsäure (S. 808) mit Chlorwasserstoff (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 311). — Blättchen (aus Essigester). F: 170—171°. Schwer löslich in Alkohol, Äther. $[\alpha]_D^{25}$: $-97{,}0^0$ (0,4028 g in 25 ccm Alkohol). — Wird durch Alkalien leicht zur Säure $C_{15}H_{19}O_5Cl$ (s. o.) verseift.

Funktionelle Derivate der Santonsäure.

Santonsäure-monoxim $C_{15}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 192. — *B.* Bei 6—7-stdg. Erwärmen von 16 g Santonsäure mit 8 g salzsaurem Hydroxylamin, 8 g Calciumcarbonat und 400 ccm 90%igem Alkohol auf 70—75° (FR., *G.* **22**, I, 186; **29** II, 226). Beim Erwärmen des Santonsäureäthylester-monoxims (S. 810) mit alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade (FR., *G.* **22** I, 185). — Kryställchen (aus Alkohol oder Äther). F: 186—187° (FR., *G.* **22** I, 186, 187), 186° (FR., *G.* **29** II, 226). Mäßig löslich in Alkohol und Äther, wenig in kaltem Wasser, leichter in warmem; $[\alpha]_D^{16}$: $-64{,}9^0$ (0,5468 g in 25 ccm Alkohol) (FR., *G.* **22** I, 188). — Wird von Mineralsäuren leicht in Hydroxylamin und Santonsäure gespalten (FR., *G.* **22** I, 188; **29** II, 226). Gibt mit Natriumnitrit in Essigsäure Santolhydroxamsäure-anhydrid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4299) (FR., FERRULLI, *G.* **33** I, 199).

```
                    CH3
                    .
          H2C─── C ───CH─── CH2 ───CO
           |     |     |              |
HO·N:C ─── C ───CH─── CH2 ───CH·CH(CH3)·CO2H
                    .
                   CH3
```

```
(CH3)2C──────────CH─── CH2 ───CO
   |              |              |
HN·OC·C(CH3)·CH─── CH2 ───CH·CH(CH3)·CO
 |         |                          |
 O·········
```

Santonsäure-dioxim $C_{15}H_{22}O_4N_2 = (HO\cdot N:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 4—5-tägiger Einw. von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (20—30 Mol.-Gew.) auf Santonsäure in alkal. Lösung (FRANCESCONI, *G.* **29** II, 227). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 120—125° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser; $[\alpha]_D$: $-102{,}4^0$ (0,7419 g in 25 ccm Alkohol) (FR.). — Bildet bei der Behandlung mit Mineralsäuren keine Santonsäure zurück (WEDEKIND, *Ar.* **244**, 635). — $Ba(C_{15}H_{21}O_4N_2)_2$ (bei 100°) (FR.).

Santonsäure-monosemicarbazon $C_{16}H_{23}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei etwa 2-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von ca. 2 g Santonsäure mit einer wäßr. Lösung von ca. 1 g salzsaurem Semicarbazid und 1,3 g Natriumacetat unter Rückfluß (FRANCESCONI, FERRULLI, *G.* **33** I, 198). — Krystalle (aus Äther + Essigester). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 183—185°. Sehr leicht löslich in Essigester, Alkohol, Aceton, Essigsäure, schwer in Äther, Benzol und Chloroform; löslich in Alkalicarbonaten. $[\alpha]_D^{25}$: $+13{,}39^0$ (0,4189 g in 25 ccm Alkohol).

```
                            CH3
                            .
                  H2C─── C ───CH─── CH2 ───CO
                   |     |     |              |
H2N·CO·NH·N:C ─── C ───CH─── CH2 ───CH·CH(CH3)·CO2H
                            .
                           CH3
```

Azin der Santonsäure $C_{30}H_{40}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $3^1/_2$-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von 10 g Santonsäure mit einer wäßr. Lösung von 3 g Hydrazinsulfat in Gegenwart von Natriumcarbonat am Rückflußkühler (FRANCESCONI, FERRULLI, *G.* **33** I, 197). — Nadeln (aus Essigester). Schmilzt bei 206—207° nach vorherigem Erweichen. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Essigsäure und in Äther; löslich in Alkalicarbonaten. $[\alpha]_D^{24,8}$: $-86{,}75^0$ (0,4669 g in 25 ccm Essigsäure).

```
 ┌          CH3                                ┐
 │          .                                  │
 │  H2C─── C ───CH─── CH2 ───CO                │
 │   |     |     |              |              │
 │ —N:C ─── C ───CH─── CH2 ───CH·CH(CH3)·CO2H  │
 │          .                                  │
 └         CH3                                 ┘2
```

Santonsäure-methylester $C_{16}H_{22}O_4 = (O:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoh. Lösung der Santonsäure (WEDEKIND, *B.* **32**, 1413). Durch 4-stdg. Kochen von 50 g Santonsäure mit 250 ccm Methylalkohol und 5 g konz. Schwefelsäure (HARRIES, STÄHLER, *B.* **37**, 260). Bei der Einw. von 4 Mol.-Gew. KOH und einem Überschuß von Methyljodid bei Gegenwart von Methylalkohol auf 1 Mol.-Gew. Santonsäure (CANNIZZARO, *G.* **6**, 355). Aus dem Silbersalz der Santonsäure und CH_3I (FRANCESCONI, *G.* **29** II, 225). — Krystalle (aus Methylalkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **8**, 332; *Z. Kr.* **2**, 603; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 466). F: 85° (H., ST.), 86° (WE.;

FR.), 86—86,5° (CAN.). $D_4^{26,5}$: 1,1668; $[\alpha]_D^{26,5}$: —52,33° (in Chloroform; p = 4,7352) (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 531, 538; *B.* **13**, 2210). — Wird von Natriumamalgam zu Hydrosantonsäuremethylester (Syst. No. 1399) reduziert (H., ST.). Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Calciumcarbonat in alkoh. Lösung bei 75° entsteht Santonsäuremethylester-monoxim (s. u.) neben einer Verbindung $C_{16}H_{25}O_5N$ (s. u.) (WE.; vgl. H., ST.).

Verbindung $C_{16}H_{25}O_5N$. Zur Konstitution vgl. HARRIES, STÄHLER, *B.* **37**, 259. — *B.* s. u. im Artikel Santonsäuremethylester-monoxim. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193—194°; schwerer löslich in Alkohol als Santonsäuremethylester-monoxim; $[\alpha]_D^{19}$: +18,15° (in 0,8%iger alkoh. Lösung) (WEDEKIND, *B.* **32**, 1414).

Santonsäuremethylester-monoxim $C_{16}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der Verbindung $C_{16}H_{25}O_5N$ (s. o.) bei 6-stdg. Erwärmen von 20 g Santonsäuremethylester mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin in 300 ccm Alkohol unter Zusatz von 20 g Calciumcarbonat bei 75°

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_3 \\ \quad H_2C\!-\!\dot{C}\!-\!CH\!-\!CH_2\!-\!CO \\ HO\cdot N\!:\!C\!-\!\dot{C}\!-\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

(WEDEKIND, *B.* **32**, 1413). — Tetraederförmige Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: 158—159°. $[\alpha]_D^{26}$: —40,66° (in 1,5%iger alkoh. Lösung).

Santonsäure-äthylester $C_{17}H_{24}O_4 = (O{:})_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der Santonsäure oder bei 8-stdg. Erwärmen von 20 g santonsaurem Silber mit 140 g Äthyljodid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade bei 70—75° (SESTINI, *G.* **6**, 149). — Prismen (aus Äther). Rhombisch bisphenoidisch (STRÜVER, *G.* **8**, 330; *Z. Kr.* **2**, 602; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 467). F: 94—95° (CANNIZZARO, VALENTE, *G.* **8**, 309; FRANCESCONI, *G.* **29** II, 225). $D_4^{26,5}$: 1,1481; $[\alpha]_D^{26,5}$: —45,35° (in Chloroform; p = 4,9819) (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 531, 538; *B.* **13**, 2210). — Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung in Gegenwart von Calciumcarbonat bei 70—75° entstehen Santonsäureäthylester-monoxim (s. u.) und eine inaktive Verbindung vom Schmelzpunkt 189° (FR., *G.* **22** I, 183, 189; **29** II, 226).

Santonsäureäthylester-monoxim $C_{17}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 50 g Santonsäureäthylester mit 25 g salzsaurem Hydroxylamin in 1500 ccm 90%igem Alkohol unter Zusatz von 25 g Calciumcarbonat bei 70—75°, neben einer inaktiven Ver-

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_3 \\ \quad H_2C\!-\!\dot{C}\!-\!CH\!-\!CH_2\!-\!CO \\ HO\cdot N\!:\!C\!-\!\dot{C}\!-\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

bindung vom Schmelzpunkt 189° (FRANCESCONI, *G.* **22** I, 183, 189; **29** II, 226). — Tafeln (aus Alkohol). F: 126—127°; leicht löslich in Alkohol und Äther, nahezu unlöslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D$: —36,5° (2,553 g in 50 ccm absol. Alkohol) (FR., *G.* **22** I, 184). — Wird von Natriumamalgam in alkoh.-essigsaurer Lösung zu der entsprechenden Aminoverbindung (Syst. No. 1916) reduziert (FR., *G.* **22** I, 190). Bei der Einw. verd. Salzsäure in alkoh. Lösung wird Hydroxylamin und Santonsäureäthylester erhalten (FR., *G.* **22** I, 185; **29** II, 227). Liefert mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung Santonsäureäthylester (FR., FERRULLI, *G.* **33** I, 206).

Santonsäure-propylester $C_{18}H_{26}O_4 = (O{:})_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kochende Lösung der Santonsäure in Propylalkohol (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 532; *B.* **13**, 2209). — Sirup. Kp_3: 220° (CAR., NAS., *G.* **10**, 532; NAS., *G.* **13**, 165). D_4^{20}: 1,125 (NAS., *G.* **13**, 165); $D_4^{26,5}$: 1,1185 (CAR., NAS., *G.* **10**, 532, 538; *B.* **13**, 2210). $[\alpha]_D^{26,5}$: —39,34° (in Chloroform; p = 5,234) (CAR., NAS., *G.* **10**, 532, 538; *B.* **13**, 2210); $[\alpha]_D^{20}$: —40° (in Chloroform; c = 7,207) (NAS., *G.* **13**, 165). Rotationsdispersion in Chloroformlösung: NAS., *G.* **13**, 165.

Santonsäure-isobutylester $C_{19}H_{28}O_4 = (O{:})_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Santonsäure in Isobutylalkohol (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 532). — Nadeln (aus Äther). F: 67°; D_4^{27}: 1,1181; $[\alpha]_D^{27}$: —41,63° (in Chloroform; p = 5,4834) (CAR., NAS., *G.* **10**, 533, 538; *B.* **13**, 2210).

Santonsäure-allylester $C_{18}H_{24}O_4 = (O{:})_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Santonsäure in Allylalkohol oder beim Erwärmen von santonsaurem Natrium mit Allylbromid unter Druck auf dem Wasserbade (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 533; *B.* **13**, 2209). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 54—55°. $D_4^{26,25}$: 1,1434. $[\alpha]_D^{26,25}$: —39,54° (in Chloroform; p = 5,1898).

Santonsäure-benzylester $C_{22}H_{26}O_4 = (O{:})_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus santonsaurem Kalium und Benzylchlorid in siedendem Alkohol (PANEBIANCO, *G.* **8**, 351).

— Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (P., *G.* **8**, 353; *Z. Kr.* **2**, 624; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 467). F: 84,3° (korr.); löslich in Alkohol und Äther (P., *G.* **8**, 352).

Acetylsantonsäure $C_{17}H_{22}O_5 = (O:)_2 C_{10}H_9(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. nebenstehende Formel (vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 200). *B.* Bei 6—7-stdg. Kochen von Santonsäure mit ca. 10 Tln. Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (FR., *G.* **25** II, 462). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197—198°; fast unlöslich in kaltem Äther, mäßig löslich in Alkohol und Acetanhydrid; unlöslich in Alkalicarbonaten (FR., *G.* **25** II, 462). — Gibt mit alkoh. Kali Santonsäure (FR., *G.* **25** II, 462).

Santonsäure-chlorid $C_{15}H_{19}O_3Cl = (O:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ bezw. nebenstehende Formel (vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 200). *B.* Beim Erwärmen von Santonsäure mit PCl_3 am Rückflußkühler (CANNIZZARO, VALENTE, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] 1, 27) oder mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (VAL., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] 1, 26). — Krystalle (aus Äther oder Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **8**, 320; *Z. Kr.* **2**, 608; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 468). F: 170—171° (Zers.) (VAL.; vgl. CAN., VAL., *G.* **8**, 309; FR., *G.* **29** II, 232). $D_4^{26,5}$: 1,1644 (CARNELUTTI, NASINI, *G.* **10**, 536, 538; *B.* **13**, 2210). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, wenig in Äther (VAL.); unlöslich in Alkalicarbonaten (FR., *G.* **29** II, 232). $[\alpha]_D^{26,5}$: +13,14° (in Chloroform; p = 4,8134) (CAR., NAS.). — Beim Kochen mit Wasser entsteht Santonsäure, mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr Santonsäureäthylester (VAL.).

Santonsäure-bromid $C_{15}H_{19}O_3Br = (O:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COBr$ bezw. nebenstehende Formel (vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 200). *B.* Beim Erwärmen einer Lösung der Santonsäure in Chloroform mit PBr_3 am Rückflußkühler (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *Atti della R. Acad. dei Lincei, Transunti* [3] 1, 28). — Krystalle (aus Äther). Triklin (asymmetrisch) (STRÜVER, *G.* **8**, 323; *Z. Kr.* **2**, 610; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 468). F: 145,5° (Zers.) (CAN., CAR.; vgl. CAN., VALENTE, *G.* **8**, 309). D_4^{26}: 1,4646 (CAR., NASINI, *G.* **10**, 536, 538; *B.* **13**, 2210). Wenig löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform (CAN., CAR.). $[\alpha]_D^{26}$: —100,53° (in Chloroform; p = 5,4986) (CAR., NAS.).

Santonsäure-jodid $C_{15}H_{19}O_3I = (O:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COI$ bezw. nebenstehende Formel (vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 200). *B.* Beim Erwärmen einer Lösung der Santonsäure in Chloroform mit PI_3 am Rückflußkühler (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] 1, 28). — Nadeln (aus Äther). F: 136° (Zers.) (CAN., CAR.; vgl. CAN., VALENTE, *G.* **8**, 309). D_4^{26}: 1,3282 (CAR., NASINI, *G.* **10**, 537, 538; *B.* **13**, 2210). Wenig löslich in Äther, sehr leicht in Chloroform (CAN., CAR.). $[\alpha]_D^{26}$: —99,21° (in Chloroform; p = 6,3314) (CAR., NAS.). — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Santonsäure, mit Alkohol Santonsäureäthylester (CAN., CAR.).

h) ***Metasantonsäure*** $C_{15}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation der Santonsäure (S. 804) im luftverdünnten Raum (CANNIZZARO, VALENTE, *G.* **8**, 310). Bei 7—8-stdg. Erhitzen von Santonsäure mit Eisessig auf 280—290° (FRANCESCONI, *G.* **25** II, 469; **29** II, 233). Bei der Oxydation von Hydrosantonsäure (S. 948) mit Silberoxyd (CAN., *G.* **6**, 345). Beim Kochen von Metasantonin (Syst. No. 2479) mit Alkalien in wäßr. Lösung (CAN., VAL., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] 3, 243; FR., *G.* **25** II, 469; vgl. **29** II, 233). Bei der Verseifung von Diacetylmetasantonsäure (S. 812) mit alkoh. Kali (FR., *G.* **25** II, 463; **29** II, 203). — Krystalle (aus Äther oder Äther-Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (STRÜVER, *G.* **8**, 336; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 469). Schmilzt nach vorherigem Erweichen unter Zersetzung bei 164—167° (FR., *G.* **29** II, 233). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, wenig in heißem Wasser; $[\alpha]_D$: —94° (in Chloroform) (FR., *G.* **29** II, 233). — Beim Erhitzen

auf 260—300° wird Parasantonid (S. 806) gebildet (FR., *R. A. L.* [5] **12** II, 205). Liefert in analoger Weise wie die Santonsäure bei der Oxydation α-Santorsäure (Bd. IX, S. 995) (FR., *G.* **29** II, 187). Bildet beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Metasantonin (Syst. No. 2479) (CAN., VAL., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **3**, 243; vgl. FR., *G.* **25** II, 464). Beim Erhitzen von 4 g Metasantonsäure mit 60 g PCl_3 am Rückflußkühler oder mit 5 g Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad wird Metasantonsäurechlorid (s. u.) erhalten (CAN., VAL., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [3] **2**, 548; *G.* **8**, 310, 311; vgl. FR., *G.* **29** II, 202). Bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Acetylmetasantonsäure (s. u.) (FR., *G.* **25** II, 470; vgl. **29** II, 200) gebildet, bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht dagegen Diacetylmetasantonsäure (s. u.) (FR., *G.* **29** II, 202, 203). — Die Alkalisalze krystallisieren nicht und sind auch in Alkohol sehr löslich (CAN., *G.* **6**, 346). — $AgC_{15}H_{19}O_4$. Niederschlag. In Wasser mäßig löslich (CAN., *G.* **6**, 346).

Metasantonsäure-dioxim $C_{15}H_{22}O_4N_2 = (HO\cdot N:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Analog dem Santonsäuredioxim (S. 809) (FRANCESCONI, *G.* **29** II, 234). — F: 115—120°.

Metasantonsäure-methylester $C_{16}H_{22}O_4 = (O:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure in der Wärme (CANNIZZARO, VALENTE, *G.* **8**, 311). — Krystalle (aus Äther oder Methylalkohol). Monoklin (sphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **8**, 337; *Z. Kr.* **2**, 605; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 469). F: 101,5—102,5° (CAN., VAL., *G.* **8**, 311), 101—102° (FR., *G.* **29** II, 233).

Metasantonsäure-methylester-monoxim $C_{16}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1,8 g salzsaurem Hydroxylamin auf 3,5 g Metasantonsäuremethylester, gelöst in 150 ccm 90%igem Methylalkohol, in Gegenwart von 1,8 g Calciumcarbonat in der Wärme (FR., *G.* **25** II, 469). — Tafeln (aus Äther). F: 171°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Äther und Essigester. $[\alpha]_D$: —175° (in Alkohol; c = 2,9912). — Beim Verseifen mit verd. warmer Salzsäure erhält man Metasantonsäuremethylester und Hydroxylamin.

CH_3 / $H_2C\diagup C \diagdown CH \diagup CH_2 \diagdown CO$ / $HO\cdot N:C\diagdown C\diagup CH\diagdown CH_2\diagup CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ / CH_3

Metasantonsäure-äthylester $C_{17}H_{24}O_4 = (O:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester. — F: gegen 50° (FR., *G.* **29** II, 233).

Metasantonsäure-äthylester-monoxim $C_{17}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog dem Monoxim des Methylesters. — F: 166°; zersetzt sich bei der Einw. verd. Salzsäure leicht in Metasantonsäureäthylester und Hydroxylamin (FR., *G.* **25** II, 470).

CH_3 / $H_2C\diagup C \diagdown CH \diagup CH_2 \diagdown CO$ / $HO\cdot N:C\diagdown C\diagup CH\diagdown CH_2\diagup CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / CH_3

Acetylmetasantonsäure $C_{17}H_{22}O_5 = (O:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. nebenstehende Formel (vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 200). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Metasantonsäure mit Essigsäureanhydrid (FR., *G.* **25** II, 470). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203°; sehr wenig löslich in Äther; unlöslich in Alkalicarbonaten (FR., *G.* **25** II, 470). — Wird von alkoh. Kali in Metasantonsäure übergeführt (FR., *G.* **25** II, 470).

CH_3 / $H_2C\diagup C \diagdown CH \diagup CH_2 \diagdown CO$ / $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\diagdown C\diagup CH\diagdown CH_2\diagup CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO$ / CH_3 / O——————————————| (O verbunden mit CO)

Diacetylmetasantonsäure $C_{19}H_{24}O_6 = (CH_3\cdot CO)_2C_{15}H_{18}O_4$ (vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 203). *B.* Bei längerem Kochen von Santonsäure oder Metasantonsäure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat am Rückflußkühler (FR., *G.* **25** II, 462; *G.* **29** II, 202, 231, 234). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 207°; sehr wenig löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Acetanhydrid; unlöslich in Alkalicarbonaten (FR., *G.* **25** II, 463). — Beim Verseifen durch alkoh. Kali entsteht Metasantonsäure (FR., *G.* **25** II, 463).

Metasantonsäure-chlorid $C_{15}H_{19}O_3Cl = (O:)_2C_{10}H_9(CH_3)_2\cdot CH(CH_3)\cdot COCl$ bezw. nebenstehende Formel (vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 202). *B.* Beim Erwärmen von 4 g Metasantonsäure mit 60 g PCl_3 am Rückflußkühler oder mit 5 g Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (CANNIZZARO, VALENTE, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie*

CH_3 / $H_2C\diagup C \diagdown CH \diagup CH_2 \diagdown CO$ / $ClC\diagdown C\diagup CH\diagdown CH_2\diagup CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO$ / O CH_3 / |——————————————|

della cl. di sc. fis., mat. e nat. [3] **2**, 548; *G.* **8**, 310, 311). — Nadeln (aus Äther). Rhombiseb (bisphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **8**, 325; *Z. Kr.* **2**, 611; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**. 470). F: 139° (CAN., VAL.). Mäßig löslich in Äther (CAN., VAL.).

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_9H_6O_4$.

1. *α.β-Dioxo-β-phenyl-propionsäure, Benzoylglyoxylsäure, α.β-Dioxo-hydrozimtsäure* $C_9H_6O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

β-Oxo-α-oximino-β-phenyl-propionsäure-methylester, α-Oximino-benzoylessigsäure-methylester $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylessigsäuremethylester in Eisessig durch eine wäßr. Lösung von Natriumnitrit (WAHL, *C. r.* **147**, 74; *Bl.* [4] **3**, 949). — Farblose Prismen. F: 140°. In Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Benzoylglyoxylsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet in ein Gemisch von 35 g Benzoylessigester, 30 g Essigsäureanhydrid und 150 g Äther trockne nitrose Gase ein, bis die Flüssigkeit dunkelgrün geworden ist (WAHL. *C. r.* **144**, 212; *Bl.* [4] **1**, 462). — Orangegelbe bewegliche Flüssigkeit. Kp_{13}: 150—153°; D^0: 1,188; unlöslich in Wasser, mischbar mit den organischen Lösungsmitteln (W., *C. r.* **144**, 212; *Bl.* [4] **1**, 463). — Verbindet sich mit Wasser sowie mit Alkohol unter gleichzeitiger Entfärbung und starker Wärmeentwicklung (W., *C. r.* **144**, 213; *Bl.* [4] **1**, 463). Bildet mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. alkoh. Lösung das Monoxim $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.), bei Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol in Gegenwart von ZnO eine geringe Menge Oximino-phenyl-isoxazolon

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO \\ \quad N\text{———————}O \end{array}$$

(Syst. No. 4298) (W., *C. r.* **144**, 213; *Bl.* [4] **1**, 464). Semicarbazid liefert neben anderen Produkten ein Disemicarbazon $C_{13}H_{16}O_4N_6 + H_2O$ (S. 814) (W., *C. r.* **144**, 214; *Bl.* [4] **1**, 467). Kondensiert sich in Eisessig-Lösung in Gegenwart von $ZnCl_2$ mit Guajacol zu [4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-benzoyl-glykolsäure-äthylester (Syst. No. 1458) (GUYOT, GRY, *C. r.* **149**, 929; *Bl.* [4] **7**, 906). Bildet mit Benzoylessigsäureäthylester in Gegenwart einiger Tropfen Piperidin eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$ (s. u.) (W., *C. r.* **144**, 213; *Bl.* [4] **1**, 464). Reagiert mit Anilin in verd. essigsaurer Lösung unter Bildung eines Dianilinderivates $C_{23}H_{22}O_3N_2$ (Syst. No. 1653) (W., *C. r.* **144**, 214; *Bl.* [4] **1**, 466), mit o-Phenylendiamin unter Bildung von 3-Phenyl-chinoxalin-carbonsäure-(2)-äthylester

$$C_6H_4{<}\begin{array}{l} N:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ N:C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

(Syst. No. 3651) (W., *C. r.* **144**, 214; *Bl.* [4] **1**, 468). Bildet bei der Einw. von Phenylhydrazin je nach den Versuchsbedingungen eine äquimolekulare Additionsverbindung (Syst. No. 1947), das Monophenylhydrazon $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049) oder 4.5-Dioxo-1.3-diphenyl-pyrazolin-phenylhydrazon-(4)

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\text{————}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$$

(Syst. No. 3592) (W., *C. r.* **144**, 569; *Bl.* [4] **1**, 726).

Hydrat des Benzoylglyoxylsäure-äthylesters $C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$. *B.* Aus Benzoylglyoxylsäureäthylester an feuchter Luft (W., *Bl.* [4] **1**, 463). — Farblose Tafeln (aus Äther + Petroläther). Schmilzt bei 68° zu einer farblosen, sich dann gelb färbenden Flüssigkeit. Färbt sich im Vakuum unter Wasserverlust gelb.

Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$, vielleicht $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Auf Zusatz einiger Tropfen Piperidin zu einem äquimolekularen Gemisch von Benzoylglyoxylsäureäthylester und Benzoylessigsäureäthylester (WAHL, *C. r.* 144, 213; *Bl.* [4] **1**, 464; vgl. auch SACHS, WOLFF, *B.* **36**, 3235). — Nadeln. F: 109—110°.

β-Oxo-α-oximino-β-phenyl-propionsäure-äthylester, α-Oximino-benzoylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine unter 0° abgekühlte Lösung des Benzoylessigsäureäthylesters in verd. Natronlauge mit $NaNO_2$ und dann mit verd. Schwefelsäure, macht wieder alkalisch und wiederholt die Operation (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2133; PERKIN, *Soc.* **47**, 244). Durch Eintropfen einer wäßr. Lösung von $NaNO_2$ zu einer auf 5—8° abgekühlten Eisessiglösung des Benzoylessigsäureäthylesters (WOLFF, HALL, *B.* **36**, 3614; WAHL, *Bl.* [4] **1**, 465). Aus Benzoylglyoxylsäureäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in verd. alkoh. Lösung (WAHL, *C. r.* **144**, 213; *Bl.* [4] **1**, 464). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120—121° (P.; WO., HA.). 121—122° (B., P.), 123° (im Quecksilberbad) (WAHL. *C. r.* **144**, 213; *Bl.* [4] **1**, 464). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (P.). — Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe; bleibt die Lösung längere Zeit stehen, so enthält sie Benzoylglykolsäure (S. 954) (B., P.; P.).

Wird durch amalgamiertes Zink und Schwefelsäure zu Amino-benzoylessigsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1916) reduziert (Wo., Ha., *B.* **36**, 3614).

Benzoylglyoxylsäureäthylester-disemicarbazon $C_{13}H_{16}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylglyoxylsäureäthylester und Semicarbazid in verd. Essigsäure, neben anderen Produkten (Wahl, *C. r.* **144**, 214; *Bl.* [4] **1**, 467). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser. F: 185—190° (Zers.).

β-Oxo-α-oximino-β-phenyl-propionsäure-nitril, α-Oximino-benzoylessigsäure-nitril, ω-Oximino-ω-cyan-acetophenon $C_9H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$. *B.* Aus „Benzoacetodinitril" (S. 681) und Amylnitrit in Äther, neben der Verbindung $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NO) \cdot C(:N \cdot O \cdot NH_4) \cdot CN$ (s. u.) (Lublin, *B.* **37**, 3468; *J. pr.* [2] **74**, 527; vgl. v. Meyer, *J. pr.* [2] **52**, 109). — Schwach gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 121° (L., *J. pr.* [2] **74**, 527). — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin das Oximino-phenyl-isoxazolon $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ N \text{———————} O \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (L., *J. pr.* [2] **74**, 527).

β-Nitrosimino-α-oximino-β-phenyl-propionsäure-nitril $C_9H_6O_2N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NO) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Erwärmen von „Benzoacetodinitril" (S. 681) mit Amylnitrit in Äther (L., *B.* **37**, 3468; *J. pr.* [2] **74**, 527; vgl. v. Meyer, *J. pr.* [2] **52**, 108). — $NH_4C_9H_5O_2N_4$. Weiße Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 152—153° unter Zersetzung und Braunfärbung; verpufft; löslich in Wasser, unlöslich in Äther; die wäßr. Lösung reagiert neutral (L.).

α-Oxo-β-oximino-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure $C_9H_6O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure (S. 684) in 10%iger Salzsäure durch $NaNO_2$ bei ca. 60° (Reissert, *B.* **41**, 3812; Kalle & Co., D. R. P. 210563; *C.* **1909** II, 78). — Läßt sich nicht isolieren; zerfällt schon bei der Darstellung in Oxalsäure und 2-Nitro-benzonitril.

β-Oxo-α-oximino-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte Lösung von 4-Nitro-benzoylessigsäure-äthylester (S. 682) in trocknem Äther (Perkin, Bellenot, *Soc.* **49**, 449). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol und Ligroin. Löslich in Natronlauge mit tiefgelber Farbe.

2. ***2-Formyl-benzoylameisensäure, 2-Formyl-phenylglyoxylsäure, Phthalonaldehydsäure*** $C_9H_6O_4 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Spaltung der Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CHO \\ \diagdown CO \cdot O \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \end{matrix}$ (Syst. No. 2568) durch Lauge (Vosswinckel, *B.* **42**, 467). — Prismen und Plättchen (aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser). F: 144°. — Gibt ein bei 229° schmelzendes Phenylhydrazon.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_4$.

1. ***α.γ-Dioxo-γ-phenyl-buttersäure, Benzoylbrenztraubensäure, Phenacylglyoxylsäure, „Acetophenonoxalsäure"*** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man läßt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Diäthyloxalat und 1 Mol.-Gew. Acetophenon ziemlich rasch in eine warme Lösung von 2 At.-Gew. Natrium in absol. Alkohol einfließen, erwärmt $^1/_2$ Stde. lang und verdunstet dann den Alkohol; den Rückstand löst man in Wasser, säuert mit Essigsäure an, filtriert und fällt aus dem Filtrat die Benzoylbrenztraubensäure mit Salzsäure (Brömme, Claisen, *B.* **21**, 1132; vgl. Beyer, Cl., *B.* **20**, 2184). Man leitet in eine äther. Suspension des Additionsproduktes aus Naphthacendichinon-dihydrid und salpetriger Säure $C_{18}H_{10}O_4 + 2HNO_2$ (Bd. VII, S. 898) nitrose Gase (aus As_2O_3 und HNO_3), bis sich in der Flüssigkeit Gasentwicklung bemerkbar macht; dann unterbricht man das Einleiten und läßt die Flüssigkeit stehen; hierbei tritt unter stürmischer Gasentwicklung und starker Erwärmung die Bildung von Benzoylbrenztraubensäure ein (Knorr, Schmidt, *A.* **293**, 116). — Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol + Wasser oder aus Eisessig + Wasser). Wird bei 90—100° wasserfrei (Br., Cl.). F: 156—158° (Zers.) (Br., Cl.), 159—161° (Kn., Schm.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol und Methylalkohol (Br., Cl.; Kn., Schm.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6{,}5 \times 10^{-3}$ (Angeli, *G.* **22** II, 22). Löst sich beim Erwärmen in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet (Kn., Schm.). Das Natriumsalz gibt in wäßr. Lösung mit Ferrosulfat eine tief dunkelblaue Fällung, in verd. Lösungen mit wenig Ferrosulfat eine dunkelviolettrote Färbung (Br., Cl.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO, CO_2

und Acetophenon (WISLICENUS, *B.* **28**, 813). Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam und Ansäuern der erhaltenen Lösung in α-Oxy-γ-phenyl-γ-butyrolacton $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH$ / O——CO (Syst. No. 2510) überführen (ERLENMEYER jun., *B.* **35**, 3767). Kondensiert sich mit Hydrazin zu 5-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3647) (KN., WENGLEIN, *A.* **279**, 253 Anm. 3). Liefert beim Erhitzen mit Resorcin eine intensiv rote Schmelze (KN., SCHM.). Bei mehrstündigem Erwärmen von Benzoylbrenztraubensäure mit Anilin in alkoh. Lösung entsteht ein Monoanil (Syst. No. 1653) (BE., CL.). Benzoylbrenztraubensäure gibt mit Benzaldehyd und Anilin in Alkohol beim Erwärmen 4.5-Dioxo-1.2 diphenyl-3-benzoyl-pyrrolidin (Syst. No. 3237), mit Anisaldehyd und Anilin 4.5-Dioxo-1-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-pyrrolidin (Syst. No. 3341) (BORSCHE, *B.* **42**, 4084). Liefert mit Formaldehyd und β-Naphthylamin in Alkohol bei Wasserbadtemperatur Benzoyl-naphthocinchoninsäure der Formel I, mit Benzal-β-naphthylamin in Alkohol die Phenyl-benzoylnaphthocinchoninsäure der Formel II (Bo.).

I. [Naphthochinolin-Ring mit CO_2H und $\cdot CO \cdot C_6H_5$, N]   II. [Naphthochinolin-Ring mit CO_2H, $\cdot CO \cdot C_6H_5$ und $\cdot C_6H_5$, N]

γ-Oxo-α-oximino-γ-phenyl-buttersäure, Benzoylbrenztraubensäure-α-oxim $C_{10}H_9O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 3-stdg. Stehen einer Lösung von Benzoylbrenztraubensäure in überschüssiger Soda mit der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin (SALVATORI, *G.* **21** II, 286). — Prismen mit 1 H_2O (aus Äther). F: 98—100° (Zers.). — Wird von Acetylchlorid in 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(3) umgewandelt.

Benzoylbrenztraubensäure-methylester $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Wahrscheinlich enolisiert; vgl. PERKIN, *Soc.* **61**, 833; DRUDE, *B.* **30**, 955. — *B.* Die Kupferverbindung (s. u.) entsteht bei längerem Kochen der Kupferverbindung des Benzoylbrenztraubensäureäthylesters mit absol. Methylalkohol; man zersetzt die Kupferverbindung durch verd. Schwefelsäure (WISLICENUS, STOEBER, *B.* **35**, 544). — Prismen (aus Äther). F: 59° (W., S.), 61° (PERKIN, *Soc.* **61**, 833, 863), 62° (DRUDE, *B.* **30**, 955). D_{65}^{65}: 1,1574; D_{75}^{75}: 1,1528; D_{95}^{95}: 1,1481 (PERKIN). Magnetische Rotation: PERKIN. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 955; *Ph. Ch.* **23**, 311. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung tiefrot (W., S.). — $Cu(C_{11}H_9O_4)_2$. Olivgrüne Täfelchen. Zersetzt sich gegen 220° und schmilzt bei 240—241°; schwer löslich (W., S.).

Benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Wahrscheinlich enolisiert; vgl. PERKIN, *Soc.* **61**, 833; DRUDE, *B.* **30**, 955. — *B.* Man versetzt die Lösung von 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol bei 0° mit 48 g Acetophenon, dann mit 58,4 g Diäthyloxalat und schüttelt kräftig um; das nach 12 Stdn. abgeschiedene Natriumsalz wird mit Äther verrieben, abgesaugt, auf Ton getrocknet, dann in Eiswasser gelöst und durch Kohlendioxyd zerlegt (BEYER, CLAISEN, *B.* **20**, 2181; Höchster Farbw., D. R. P. 43847; *Frdl.* **1**, 219, 597). — Prismen (aus Petroläther). F: 42° (PERKIN, *Soc.* **61**, 833, 864), 43° (BE., CL.). D_{20}^{20}: 1,1867; D_{50}^{50}: 1,1702; D_{100}^{100}: 1,1588 (P.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (BE., CL.). Magnetische Drehung: PERKIN. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 955; *Ph. Ch.* **23**, 311. Die alkoh. Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blutrot gefärbt (BE., CL.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 230° bis 250° größtenteils in CO und Benzoylessigester (WISLICENUS, *B.* **28**, 812). Liefert durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in Eisessig- oder alkoh. Lösung, sowie auch mit 2 Mol.-Gew. in Eisessig-Lösung 5-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3647), mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung das Hydrazinsalz der 5-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) neben geringen Mengen durch Spaltung entstandenen Oxalhydrazids (BÜLOW, *B.* **37**, 2200). Wird durch überschüssiges konz. alkoh. Ammoniak in der Kälte in Acetophenon und Oxamid übergeführt (BE., CL.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Natronlauge unter Bildung von Acetophenon, Oxalsäure und Alkohol (BE., CL.). Beim 2-stdg. Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Chloral auf 150° erhält man die Verbindung

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad O-CH-CCl_3 \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad > O \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C-CO \end{array}$$

(Syst. No. 2764) (SCHIFF, *B.* **31**, 1306). Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge äquimolekularer Mengen von Benzoylbrenztraubensäureäthylester und Benzaldehyd entsteht 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-furantetrahydrid (Syst. No. 2498) (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 48). Aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Benzoylbrenztraubensäureester in Gegenwart von wenig Diäthylamin oder Piperidin auf dem Wasserbade entsteht Benzal-bis-benzoylbrenztraubensäureäthylester (S. 936) (KN., SCHM.). Benzoylbrenztraubensäureester liefert bei Behandlung mit 33%igem Methylamin

N.N'-Dimethyl-oxamid und Acetophenon (Bü.). Vereinigt sich mit Benzalanilin zu 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-benzoyl-pyrrolidin (Syst. No. 3237) (SCHIFF, GIGLI, *B.* **31**, 1308). Analog entsteht mit Benzal-β-naphthylamin 4.5-Dioxo-2-phenyl-1-β-naphthyl-3-benzoyl-pyrrolidin (Syst No. 3237) (SCHIFF, GI.). Beim Erhitzen von Benzoylbrenztraubensäureäthylester in Eisessiglösung mit Phenylhydrazin entsteht 1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3647) (BE., CL.; KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 113). — $Cu(C_{12}H_{11}O_4)_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr.-alkoh. Lösung des Benzoylbrenztraubensäureäthylesters mit Kupferacetat (BE., CL.). Nadeln (aus Benzol). Geht durch Kochen mit Methylalkohol in das Kupfersalz des Benzoylbrenztraubensäure-methylesters über (WISLICENUS, STOEBER, *B.* **35**, 544). — Verbindung von Benzoylbrenztraubensäureäthylester mit Triäthylamin $C_6H_{15}N + C_{12}H_{12}O_4$. Weiße Krystalle. F: 57° (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 55).

2. ***Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-crotonsäure-(1), β-[3.6-Dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-crotonsäure, β-Chinonyl-crotonsäure*** $C_{10}H_8O_4$ = $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CH\cdot CO}>C\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Dioxy-β-methyl-zimtsäure (S. 440) mit Natriumdichromat in verd. Schwefelsäure (BORSCHE, *B.* **40**, 2735). – Orangefarbene Nädelchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 167—168° nach vorheriger Dunkelfärbung. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, sowie in Alkalien und Alkalicarbonaten; die Lösungen sind leicht zersetzlich. — Beim Erwärmen mit wäßr. schwefliger Säure erhält man zuerst ein blauschwarzes Chinhydron, dann 2.5-Dioxy-β-methyl-zimtsäure. Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht β-[6-Oxo-3-oximino-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-crotonsäure (s. u.), mit Anilin β-[3.6-Dioxo-2.5-dianilino-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-crotonsäure (Syst. No. 1917). β-Chinonyl-crotonsäure gibt mit salzsaurem Phenylcarbamidsäurehydrazid in wäßr.-alkoh. Lösung das Phenylcarbaminylhydrazon $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH}{CH\text{———————————}CO}>C\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1632).

β-[6-Oxo-3-oximino-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-crotonsäure $C_{10}H_9O_4N$ = $(O:)(HO\cdot N:)C_6H_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Chinonyl-crotonsäure und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (BORSCHE, *B.* **40**, 2736). — Gelbliche Nädelchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich nach vorheriger Dunkelfärbung bei 179—180° unter Aufschäumen.

3. ***a.β-Dioxo-β-p-tolyl-propionsäure, p-Toluylglyoxylsäure*** $C_{10}H_8O_4$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$.

β-Oxo-α-oximino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril $C_{10}H_8O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Aus „p-Toluacetodinitril" (S. 704) und Amylnitrit in Äther, neben der Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NO)\cdot C(:N\cdot O\cdot NH_4)\cdot CN$ (s. u.) (LUBLIN, *B.* **37**, 3469; *J. pr.* [2] **74**, 519). — Schwach gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 130,5—131°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther. Ist mit gelber Farbe in Alkalien und NH_3 löslich. Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisen oder $FeSO_4$ Blaufärbung. Mit $AgNO_3$ entsteht ein roter Niederschlag. — Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin 4-Oximino-3-p-tolyl-isoxazolon-(5) (O:N = 1:2), mit freiem Hydroxylamin je nach den Bedingungen die Verbindung $C_{10}H_9O_2N_3$ oder die Verbindung $C_{10}H_{13}O_4N_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_9O_2N_3$. *B.* Aus β-Oxo-α-oximino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von $^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2CO_3 bei langem Stehen in wäßrig-alkoholischer Lösung (LUBLIN, *J. pr.* [2] **74**, 525). — Weiße Krystalle (aus Alkohol + Wasser) F: 172° Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich schwer löslich in Alkohol. $FeCl_3$ erzeugt Rotfärbung.

Verbindung $C_{10}H_{13}O_4N_3$. *B.* Aus β-Oxo-α-oximino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril, 6 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol.-Gew. Na_2CO_3 bei mehrtägigem Stehen in wäßr.-alkoholischer Lösung (LUBLIN, *J. pr.* [2] **74**, 525). — Weiße Krystalle (aus siedendem Alkohol mit warmem Wasser gefällt). Schmilzt bei 101—102° unter Zersetzung; die geschmolzene Substanz erstarrt wieder und schmilzt dann bei 140—145°. — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

β-Nitrosimino-α-oximino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril $C_{10}H_8O_2N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NO)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CN$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus „p-Toluacetodinitril" und Amylnitrit in Äther (LUBLIN, *B.* **37**, 3469; *J. pr.* [2] **74**, 519). — Ist in freiem Zustande nicht bekannt. — $NH_4C_{10}H_7O_2N_4$. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 156° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Essigsäure oder Mineralsäuren unter Bildung von NH_3, salpetriger Säure und β-Oxo-α-oximino-β-p-tolyl-propionsäure-nitril (s. o.). — $AgC_{10}H_7O_2N_4$. Flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_7O_2N_4)_2$. Weiße Blätter (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem Wasser. Ist bei 100° beständig.

4. *2-Acetyl-benzoylameisensäure, 2-Acetyl-phenylglyoxylsäure* $C_{10}H_8O_4$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$.

2-[β.β.β-Tribrom-α-imino-äthyl]-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_6O_3NBr_3$ = $CBr_3 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Neben β.β-Dibrom-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 698) bei der Einw. von Brom auf 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 307) in Gegenwart von Wasser (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 3219). Neben β.β-Dibrom-α.γ-diketo-hydrinden beim Behandeln einer heißen wäßr. Lösung von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Syst. No. 1874) mit Brom (KRONFELD, *B.* **17**, 716) oder bei der Einw. von Brom auf 3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Syst. No. 1874) in salzsaurer oder essigsaurer Lösung (Z., G., *B.* **20**, 3219). — Nadeln (aus Toluol). F: 213° (K.). — Wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien schon in der Kälte unter Bildung von Bromoform und Phthalimid zersetzt (K.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 140° entsteht die Verbindung $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_4$ (s. u.) (K.).

Verbindung $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[β.β.β-Tribrom-α-imino-äthyl]-phenylglyoxylsäure über den Schmelzpunkt oder besser mit Schwefelsäure auf 140° (KRONFELD, *B.* **17**, 718, 719). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 237°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$. — Unzersetzt löslich in heißen verd. Alkalien, zersetzt sich aber bei längerem Kochen damit. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Phthalsäure, CO_2, HBr und Brom.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. *α.γ-Dioxo-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, Acetyl-benzoyl-essigsäure, α-Benzoyl-acetessigsäure* $C_{11}H_{10}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester, Benzoylacetessigester $C_{13}H_{14}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Aus Natriumacetessigester und Benzoylchlorid in Äther oder Benzol (BONNÉ, *A.* **187**. 1; E. FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2131), neben α.α-Dibenzoyl-acetessigsäure-äthylester (S. 889) (NEF, *A.* **258**, 273; **266**, 99; vgl. CLAISEN, *A.* **291**. 66). Beim Schütteln von Acetessigester mit Natronlauge und Benzoylchlorid, neben α.α-Dibenzoyl-acetessigsäure-äthylester (v. PECHMANN, *B.* **25**, 411, 1045, 1046). Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in die mit 3 Mol.-Gew. Na_2CO_3 versetzte, siedende Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigester in Äther (CL.). — *Darst.* Man trägt bei 5° unter Umrühren innerhalb 10—15 Minuten 45 ccm Benzoylchlorid in ein Gemisch aus 100 g Acetessigester und 300 ccm Natriumäthylatlösung (35,4 g Natrium, gelöst in 600 ccm Alkohol) ein, läßt $^1/_2$ Stde. stehen und fügt dann weitere 150 ccm Natriumäthylatlösung und allmählich 22,5 ccm Benzoylchlorid hinzu, läßt wieder einige Zeit stehen und fährt mit der abwechselnden Zugabe von Natriumäthylat und Benzoylchlorid, indem man immer die Hälfte des letzten Zusatzes verwendet, so lange fort, bis insgesamt 600 ccm der Natriumäthylatlösung und 90 ccm Benzoylchlorid verbraucht sind. Man läßt nach der letzten Zugabe 12 Stdn. stehen, filtriert, löst den Rückstand in Wasser, versetzt die Lösung unter Kühlung mit Essigsäure und schüttelt mit Äther aus (CLAISEN, *A.* **291**, 67). BÜLOW, HAILER (*B.* **35**, 923) modifizieren dieses Verfahren dadurch, daß sie die auf 100 g Acetessigester zur Verwendung kommenden 108 g Benzoylchlorid mit dem doppelten Volum wasserfreiem Äther verdünnen. Man trägt in eine Lösung von 20 g Acetessigester in 30 ccm wasserfreiem Äther 10,4 g festes Natriumäthylat ein, gibt nach einer Stunde allmählich eine Lösung von 21,6 g Benzoylchlorid in wenig Äther hinzu und läßt stehen, bis das Benzoylchlorid verschwunden ist; man versetzt die Lösung mit Eiswasser, macht mit Schwefelsäure schwach sauer, hebt die Ätherschicht ab und zieht sie zur Entfernung der Benzoesäure mehrmals mit 10%iger Natriumdicarbonatlösung aus; der Benzoylacetessigester wird darauf durch Ausziehen mit Natriumcarbonatlösung vom Acetessigester getrennt; nach dem Abkühlen der alkal. Lösung mit Eis und Ansäuern mit Schwefelsäure wird mit Äther extrahiert; nach dem Abdunsten der gewaschenen und getrockneten Ätherlösung wird der Rückstand im Vakuum destilliert (MICHAEL, HIBBERT, *B.* **40**, 4384). — Dickes Öl. Kp_{11}: 169° (geringe Zersetzung) (MI., HI.); Kp_{12}: 175—176° (geringe Zersetzung) (CL.); Kp_{50}: 202° (v. P.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 37. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *C. r.* **149**, 510. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 954; *Ph. Ch.* **23**, 311; LÖWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398. Löst sich in Ätzalkali- und Alkalicarbonatlösungen (v. P.). Wird in alkoh. Lösung durch Eisenchlorid braunrot gefärbt (v. P.). — Gibt beim Kochen mit Wasser Benzoylaceton, Acetophenon

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] bestimmte K. H. MEYER (*B.* **45**, 2851) den Enolgehalt des flüssigen Esters zu 60%; nach dem Ergebnis der Ozon-Spaltung in Chloroform oder CCl_4 erfolgt die Enolisierung vorwiegend im Sinne der Formel $C_6H_5 \cdot C(OH):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (SCHEIBER, HEROLD, *A.* **405**, 324).

und andere Produkte (E. FISCHER, KUŽEL, *B.* **16**, 2239; E. F., BÜLOW, *B.* **18**, 2132; v. PECHMANN, *B.* **25**. 1046). Zerfällt mit wäßr. Ammoniak in Benzoylessigester und Essigsäure (CLAISEN, *A.* **291**, 70). Zerfällt beim Erwärmen mit 75%iger Essigsäure in Benzoylessigester, wenig Acetessigester und Benzoesäure (CL.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Resorcin in konz. Schwefelsäure bei 0° 7-Oxy-4-phenyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2515) (v. P., HANKE, *B.* **34**, 356). Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3647) (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 312; KN., DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm.). Gibt in essigsaurer Lösung mit Benzoldiazoniumsalz das Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureäthylesters $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049); analoge Verbindungen entstehen mit den aus p-Nitro-anilin, o-Toluidin, Benzidin, Anthranilsäure und Sulfanilsäure bereiteten Diazoniumsalzlösungen (BÜ., HAI.). — $Cu(C_{13}H_{13}O_4)_2$ (bei 100°). Blaue Nadeln (aus Benzol). F: 224° (v. P., *B.* **25**, 1046).

α-Oxo-γ-methylimino-α-phenyl-butan-β-carbonsäure-äthylester, β-Methylimino-α-benzoyl-buttersäure-äthylester bezw. **α-Oxo-γ-methylamino-α-phenyl-β-butylen-β-carbonsäure-äthylester, β-Methylamino-α-benzoyl-crotonsäure-äthylester** $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C(NH\cdot CH_3):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und β-Methylamino-crotonsäure-äthylester (Bd. IV, S. 80) in kaltem Äther bei Gegenwart von Pyridin (BENARY, *B.* **42**, 3923). — Blätter (aus Alkohol). F: 69—70°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, sehr wenig in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure CO_2, Alkohol, Acetophenon, Benzoylaceton, Benzoesäure und Methylamin. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht Methyl-phenyl-isoxazol-carbonsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_3N$ (Syst. No. 4309). Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung erhält man 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3647).

α-Benzoyl-acetessigsäure-l-menthylester $C_{21}H_{28}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Acetessigsäure-l-menthylesters (Bd. VI, S. 40) und Benzoylchlorid in Äther (LAPWORTH, HANN, *Soc.* **81**, 1507). — Dickes Öl. Nicht destillierbar. $[\alpha]_D$: —44,3° (in 25%iger benzolischer Lösung); der Wert ändert sich nicht beim Stehen. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ bräunlich purpurrote Färbung. — $Cu(C_{21}H_{27}O_4)_2$. Grünlichblaue Nadeln (aus Äthylacetat). Schwärzt sich bei 210—215° und schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 226°, bei schnellem Erhitzen etwas über 230° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Chloroform und Benzol.

α-Benzoyl-acetessigsäure-nitril, ms-Cyan-benzoylaceton $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von β-Benzimino-α-benzoyl-buttersäure-nitril (s. u.) mit alkoh. Kali (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren. — Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 150° entsteht Benzoylaceton. Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 150° entsteht β-Imino-α-benzoyl-buttersäure-nitril (s. u.). Phenylhydrazin erzeugt in schwach essigsaurer alkoh. Lösung 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-nitril (Syst. No. 3647). — $AgC_{11}H_8O_2N$. Krystalle.

β-Imino-α-benzoyl-buttersäure-nitril bezw. **β-Amino-α-benzoyl-crotonsäure-nitril** $C_{11}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH[C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C[:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CN$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von α-Benzoyl-acetessigsäure-nitril (s. o.) oder von β-Benzimino-α-benzoyl-buttersäure-nitril (s. u.) mit überschüssigem alkoh. Ammoniak auf 150° (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 115). — Nadeln (aus Wasser). F: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

β-Benzimino-α-benzoyl-buttersäure-nitril bezw. **β-Benzamino-α-benzoyl-crotonsäure-nitril, „Dibenzoyldiacetonitril"** $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH[C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3]\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot C[:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3]\cdot CN$. *B.* Aus 17 g Diacetonitril (Bd. III, S. 660), gelöst in absol. Äther, und 56 g Benzoylchlorid (BURNS, *J. pr.* [2] **47**, 112). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Benzoesäure, Essigsäure, Acetophenon, CO_2 und NH_3. Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht α-Benzoyl-acetessigsäure-nitril. Mit alkoh. Ammoniak entsteht bei 150° β-Imino-α-benzoyl-buttersäure-nitril. Phenylhydrazin erzeugt in alkoholischer, schwach essigsaurer Lösung 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-nitril (Syst. No. 3647).

α-[2-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und Natriumacetessigester in Äther (GEVEKOHT, *A.* **221**, 323). Aus Acetessigester durch abwechselndes Hinzufügen von Natriumäthylatlösung und 2-Nitro-benzoylchlorid bei 5° (NEEDHAM, PERKIN, *Soc.* **85**, 151). — Dunkelrotes Öl, das bei —20° nicht erstarrt (G.). Nicht destillierbar (G.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G.). Löslich in verd. Kalilauge (G.; N., P.). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine rötlich violette Färbung (N., P.). — Das Natriumsalz gibt beim

Behandeln mit Salmiak und Ammoniak in wäßr. Lösung 2-Nitro-benzoylessigsäure-äthylester (N., P.). α-[2-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure, 2 Tle. Wasser) 2-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) und wenig 2-Nitro-benzoylaceton (Bd. VII, S. 684) (G.). — $KC_{13}H_{12}O_6N$. Gelbe Blättchen Leicht löslich in Wasser (G.).

α-[3-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester, alkoholischem Natriumäthylat und einer Lösung von 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 932). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 74—75°. Löslich in organischen Mitteln. — Gibt mit 10°/₀igem alkoh. Ammoniak 3-Nitro-benzoylessigsäure-äthylester. Liefert in essigsaurer Lösung mit Benzoldiazoniumsalz das Phenylhydrazon des α.β-Dioxo-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylesters $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049).

α-[4-Nitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g Acetessigester, einer Lösung von 7,1 g Natrium in 120 ccm absolutem Alkohol und einer Lösung von 28,5 g 4-Nitro-benzoylchlorid in 600 ccm absol. Äther bei höchstens 10° (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 930). — Schwachgelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 53—55° (B., H.), 54—55° (ENGLER, ZIELKE, *B.* **22**, 203). — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter teilweiser Verflüssigung und Bildung von 4-Nitro-benzoylessigsäure-äthylester (B., H.). Gibt mit 10°/₀igem alkoh. Ammoniak 4-Nitro-benzoylessigsäure-äthylester (B., H.). Liefert in essigsaurer Lösung mit Benzoldiazoniumsalz das Phenylhydrazon des α.β-Dioxo-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylesters $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049) (B., H.).

α-[3.5-Dinitro-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 22,6 g Acetessigester, einer Lösung von 8 g Natrium in 140 ccm absol. Alkohol und 40 g fein gepulvertem 3.5-Dinitro-benzoylchlorid bei niederer Temperatur oder besser aus 34 g Acetessigester, einer Lösung von 12 g Natrium in 200 ccm absol. Alkohol und 60 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid, gelöst in 1200 ccm wasserfreiem Äther, bei niederer Temperatur (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **69**, 458; vgl. B., H., *J. pr.* [2] **65**, 291). — Nadeln (aus Alkohol oder Methylalkohol), Prismen (aus Essigester-Petroläther). F: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, sehr wenig in Petroläther. Löslich in Alkalicarbonaten. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht 3.5 Dinitro-benzoylessigester und 3.5-Dinitro-benzamid. Bei der Einw. verd. Schwefelsäure entstehen 3.5-Dinitro-acetophenon und 3.5-Dinitro-benzoylaceton.

2. ***2¹.2³-Dioxo-2-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-[α.γ-Dioxo-butyl]-benzoesäure, Benzoylaceton-o-carbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Phthalsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Aceton und der Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in möglichst wenig absol. Alkohol (SCHWERIN, *B.* **27**, 104). — Zerfällt bei der Abscheidung aus ihren Salzen sofort in α.γ-Diketo-β-acetyl-hydrinden (Bd. VII, S. 868) und H_2O. — $Na_2C_{11}H_8O_4$. Zerfließlich. — $BaC_{11}H_8O_4$. Niederschlag.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. ***α.δ-Dioxo-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure, β-Acetyl-α-benzoyl-propionsäure, α-Benzoyl-lävulinsäure, Acetonyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von 4,6 g Natrium in 300 ccm Alkohol 38,4 g Benzoylessigsäureäthylester und dann 36,7 g Jodaceton (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1922). — Rotbraunes Öl. — Geht beim Destillieren, auch unter vermindertem Druck, in Phenuvinsäureäthylester $O<\begin{matrix}C(CH_3)=CH \\ C(C_6H_5)=C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2578) über; dieselbe Verbindung entsteht neben 2-Methyl-5-phenyl-furan (Syst. No. 2368) und etwas 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 388) beim Kochen mit verd. Salzsäure (B., F., *B.* **39**, 1923). Gibt beim Kochen mit 2°/₀iger Natronlauge 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3), bei längerem Stehen mit alkoh. Kali in der Kälte Phenacylaceton (Bd. VII, S. 687) (B., F., *B.* **39**, 1926). Gibt mit Ammoniak in absol.-äther. Lösung neben dem 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3259) den α-Oxo-δ-imino-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure-äthylester (S. 820) (B., F., *B.* **39**, 3883). Gibt mit Semicarbazid neben einer bei 255—260° schmelzenden, in heißem Alkohol schwer löslichen Verbindung eine Verbindung $C_{15}H_{17}O_3N_3$ (S. 820) (B., F., *B.* **39**, 1929). Geht mit Anilin in den 2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3259) über (B., F.,

B. **39**, 1928). Liefert mit Phenylhydrazin das Bisphenylhydrazon des Esters $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH[CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049) (B., F., *B.* **39**, 1929).

Verbindung $C_{15}H_{17}O_3N_3$. *B.* Neben einer bei 255—260° schmelzenden Verbindung aus Acetonyl-benzoyl-essigsäure-äthylester in Alkohol und einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Natriumacetat (B., F., *B.* **39**, 1929). — Nädelchen (aus heißem Alkohol). F: 224—226°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol.

α-Oxo-δ-imino-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure-äthylester bezw. **α-Oxo-δ-amino-α-phenyl-γ-amylen-β-carbonsäure-äthylester** $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH[CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH[CH:C(NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester aus Acetonyl-benzoyl-essigsäure-äthylester (S. 819) und Ammoniak in absol.-äther. Lösung (B., F., *B.* **39**, 3883). — Krystalle. F: 127—128°. — Wird an feuchter Luft oder in wasserhaltigen Lösungsmitteln in NH_3 und Acetonyl-benzoyl-essigester gespalten.

2. ***α.δ-Dioxo-α-phenyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Acetyl-β-benzoyl-propionsäure, α-Phenacyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Der Äthylester entsteht aus Natriumacetessigester und ω-Brom-acetophenon in Alkohol (PAAL, *B.* **16**, 2866) oder zweckmäßiger in Äther (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1813). Man läßt den Äthylester mit etwas mehr als der berechneten Menge Kali in 2%iger wäßr. Lösung einige Stunden stehen, filtriert dann in stark verdünnte Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus (P.). — Nadeln. Schmilzt unscharf bei 130—140° unter Abspaltung von CO_2 (P.). Löst sich in Alkali mit gelber Farbe (P.). Sehr unbeständig; zerfällt leicht in CO_2 und Phenacylaceton (Bd. VII, S. 687) (P.).

Äthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Schweres Öl. Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum; fast unlöslich in Wasser (PAAL, *B.* **16**, 2867). — Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-acetyl-vinylessigsäure $\begin{array}{l}HC\text{——}CH\cdot CO\cdot CH_3\\C_6H_5\cdot C\cdot O\cdot CO\end{array}$ („Dehydro-acetophenonacetoncarbonsäure"; Syst. No. 2480) und 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2578) (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1814). Gibt in absolut-ätherischer Lösung mit Ammoniak δ-Oxo-α-imino-α-phenyl-pentan-γ-carbonsäure-äthylester (S. **821**) neben 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3259) (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 3879). Gibt mit Hydrazinhydrat unter Kühlen den 3-Methyl-6-phenyl-pyridazin-dihydrid-(4.5)-carbonsäure-(4)-äthylester $\begin{array}{l}N{=}C(C_6H_5){-}CH_2\\N{=}C(CH_3){-}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$ (Syst. No. **3647**) (BÜLOW, FILCHNER, *B.* **41**, 1888). Wird beim Stehen mit 2%iger Kalilauge zu α-Phenacyl-acetessigsäure verseift, die beim Erwärmen leicht in Phenacylaceton (Bd. VII, S. 687) übergeht (PA., *B.* **16**, 2867). Gibt beim Kochen mit 2%iger Natronlauge 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 388) und etwas β-Benzoyl-propionsäure (Bo., MENZ, *B.* **41**, 194). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kali (PA., *B.* **16**, 2869; **17**, 2758) oder beim Behandeln mit Natriumäthylatlösung das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-acetyl-vinylessigsäure („Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure") (Bo., SPANNAGEL, *A.* **331**, 305; Bo., FE., *B.* **39**, 1814). Beim Kochen von α-Phenacyl-acetessigester mit Salzsäure entsteht neben etwas 2-Methyl-5-phenyl-furan (Syst. No. 2368) 2-Methyl-5-phenyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2578) (PA., *B.* **17**, 2764). Bei der Einw. von Semicarbazid entsteht 3-Methyl-6-phenyl-2-aminoformyl-pyridazin-dihydrid-(2.5)-carbonsäure-(4)-äthylester $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\N\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot C\cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 3647) (Bo., SP., *A.* **331**, 306). α-Phenacyl-acetessigsäureester gibt mit den drei Nitroanilinen in siedendem Eisessig die entsprechenden 2-Methyl-5-phenyl-1-nitrophenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3259) (Bo., TITSINGH, *B.* **40**, 5011). Liefert beim Überschichten mit Äthylendiamin unter Eiskühlung 1.1'-Äthylen-bis-[2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}C(CH_3)\\HC{=}C(C_6H_5)\end{array}{>}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{<}\begin{array}{l}C(CH_3){=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\C(C_6H_5){=}CH\end{array}$ (Syst. No. 3259) (PA., SCHNEIDER, *B.* **19**, 3158). Analoge Produkte entstehen mit m-Phenylendiamin und mit Benzidin in Eisessig (PA., SCH.). Gibt mit Aminoessigsäure in Eisessig die Verbindung $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{=}C(CH_3)\\HC{=}C(C_6H_5)\end{array}{>}N\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3259) (PA., SCH.). Eine analoge Verbindung entsteht mit 3-Amino-benzoesäure (PA., SCH.). Reagiert mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Bildung des Monophenylhydrazons $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2049) (Bo., SP., *A.* **331**, 300). Gibt mit 4-Amino-azobenzol in Eisessig

die Verbindung $\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C{=}C(CH_3) \\ HC{=}C(C_6H_5) \end{matrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3259) (PA., SCH.).
Die Natriumverbindung des α-Phenacyl-acetessigesters gibt in Alkohol mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßr.-alkoh. Lösung 1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3647) (BISCHLER, *B.* **25**, 3144). Mit o-Toluoldiazoniumchlorid entstehen das o-Tolylhydrazon des α.β-Dioxo-buttersäure-äthylesters $CH_3 \cdot CO \cdot C({:}N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2070), 5-Phenyl-1-o-tolyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3647) und 4-o-Toluolazo-5-phenyl-1-o-tolyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3784), mit p-Toluoldiazoniumchlorid das p-Tolylhydrazon des α.β-Dioxo-buttersäure-äthylesters (Syst. No. 2070) und 5-Phenyl-1-p-tolyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3647) (BISCHLER, *B.* **26**, 1881).

δ-Oxo-α-imino-α-phenyl-pentan-γ-carbonsäure-äthylester bezw. **δ-Oxo-α-amino-α-phenyl-α-amylen-γ-carbonsäure-äthylester** $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C({:}NH) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2){:}CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer absol.-äther. Lösung von α-Phenacyl-acetessigester mit Ammoniak, neben 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3259) (BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 3879). — Krystalle (aus Benzol durch Äther gefällt). F: 125—127°. — Geht beim Aufbewahren im Exsiccator in den 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester über. Wird beim Kochen mit Wasser, sowie in Berührung mit verd. Alkohol oder durch die Luftfeuchtigkeit in Ammoniak und α-Phenacyl-acetessigester gespalten und liefert beim Kochen mit Wasser neben diesen Produkten den 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester.

3. ***β.δ-Dioxo-α-phenyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Phenacetyl-acetessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumacetessigester und Phenylessigsäurechlorid in absol. Alkohol (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 929; vgl. E. FISCHER, B., *B.* **18**, 2136). — Kp_{15}: 190° (teilweise Zersetzung) (B., H.). — Gibt in essigsaurer Lösung mit Benzoldiazoniumsalz unter Abspaltung des Acetylrestes ein braunes Öl, das mit Phenylhydrazin in Eisessig das 4-Phenylhydrazon des 4.5-Dioxo-1-phenyl-3-benzyl-pyrazolins $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C{=}N \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N{:}C \cdot CO \end{matrix} \rangle N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3592) liefert (B., H.). — $Cu(C_{14}H_{15}O_4)_2$. Hellblaue Nädelchen. F: 182—183°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol (B., H.).

4. ***β-Acetyl-β-benzoyl-propionsäure, β-Benzoyl-lävulinsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Bromessigsäureäthylester auf die Natriumverbindung des Benzoylacetons (Bd. VII, S. 680) auf dem Wasserbad (GARNER, REDDICK, FINK, *Am. Soc.* **31**, 669). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{44}: 194°.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_4$.

1. ***γ.ζ-Dioxo-ζ-phenyl-hexan-α-carbonsäure, γ.ζ-Dioxo-ζ-phenyl-önanthsäure, δ-Phenacyl-lävulinsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Furfuralacetophenon $\begin{matrix} HC \cdot CH \\ HC{-}O \end{matrix} \rangle C \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2466) mit Alkohol und konz. Salzsäure (KEHRER, IGLER, *B.* **32**, 1178; K., *B.* **34**, 1263). — Prismen (aus Wasser). F: 115—116° (K., I.). Der Dampf riecht lindenblütenartig (K.). Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform (K.). Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rotbraun und gibt eine gelbliche, auf Wasserzusatz grünliche Lösung (K., I.). — $NaC_{13}H_{13}O_4$. Nadeln. Sehr leicht schmelzbar (K.). — $KC_{13}H_{13}O_4$. Leicht löslich in Wasser (K.). — $AgC_{13}H_{13}O_4$. Korallenartig verzweigte Aggregate (K.). — $Ca(C_{13}H_{13}O_4)_2 + H_2O$. Nadelbüschel (K.). — $Zn(C_{13}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Blättchen (K.).

Dioxim $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der δ-Phenacyl-lävulinsäure und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (KEHRER, *B.* **34**, 1265). — Nädelchen. F: ca. 144°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

2. ***α.γ-Dioxo-β-methyl-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure, α-Propionyl-α-benzoyl-propionsäure, Methyl-propionyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

α-Oxo-γ-imino-β-methyl-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure-nitril (?), „Isobenzoyldipropionitril" $C_{13}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)[C({:}NH) \cdot C_2H_5] \cdot CN(?)$ s. Bd. III, S. 688.

3. ***β-Acetyl-β-benzoyl-isobuttersäure, α-Methyl-β-acetyl-β-benzoyl-propionsäure, α-Methyl-β-benzoyl-lävulinsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von α-Brom-propionsäure-äthylester auf die Natriumverbindung des Benzoylacetons (Bd. VII, S. 680) im Wasserbade (GARNER, REDDICK, FINK, *Am. Soc.* **31**, 669). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{69}: 205°.

4. ***α-Phenyl-β.β-diacetyl-propionsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus ms-[α-Cyan-benzyl]-acetylaceton (s. u.) durch Hydrolyse mit kalter konz. Schwefelsäure (RUHEMANN, *Soc.* **85**, 1456). — Nadeln (aus Wasser). F: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Äther.

Nitril, ms-[α-Cyan-benzyl]-acetylaceton $C_{13}H_{13}O_2N = (CH_3 \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus ms-Benzal-acetylaceton (Bd. VII, S. 706) in Alkohol und wäßr. KCN (RUHEMANN, *Soc.* **85**, 1454). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 127—128°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbade α-Phenyl-β-acetyl-propionsäure-amid (S. 710), bei der Einw. von kalter konz. Schwefelsäure α-Phenyl-β.β-diacetyl-propionsäure (s. o.).

5. ***[ms-Benzyl-acetylaceton]-o-carbonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus ms-Phthalyl-acetylaceton $C_6H_4\langle{}^{C=C(CO \cdot CH_3)_2}_{CO}\rangle O$ (Syst. No. 2495), Zinkstaub, Eisessig und Wasser bei 50° (BÜLOW, DESENISS, *B.* **40**, 188). — Krystalle (aus verd. Essigsäure oder verd. Alkohol). Sintert bei 80°; ist bei 97° geschmolzen. Löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit 10%/₀iger Kalilauge Benzylaceton-o-carbonsäure (S. 712). Gibt mit Hydroxylamin 3.5-Dimethyl-4-[2-carboxybenzyl]-isoxazol (Syst. No. 4309). Mit Hydrazinhydrat oder Semicarbazid entsteht 3.5-Dimethyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazol (Syst. No. 3647). Analog bildet sich mit Phenylhydrazin 3.5-Dimethyl-1-phenyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazol (Syst. No. 3647).

6. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{16}O_4$.

1. ***α-Äthyl-β-acetyl-β-benzoyl-propionsäure, α-Äthyl-β-benzoyl-lävulinsäure*** $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von α-Brom-buttersäure-äthylester auf die Natriumverbindung des Benzoylacetons auf dem Wasserbade (GARNER, REDDICK, FINK, *Am. Soc.* **31**, 669). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{37}: 198°.

2. ***β.ζ-Dioxo-δ-phenyl-heptan-γ-carbonsäure, β-Phenyl-α.γ-diacetyl-buttersäure*** $C_{14}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Versetzen einer Lösung von 10 g Acetessigsäureäthylester in 100 ccm absol. Äther mit 1,8 g Natrium und darauf mit 11,2 g Benzylidenaceton; man zerlegt durch angesäuertes Wasser (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 23). — Nadeln oder Prismen (aus Aceton). Schmilzt bei 155—157° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigester, weniger leicht in Benzol und Chloroform. — Beim Kochen mit 10%/₀iger Kalilauge entsteht eine bei 197—198,5° siedende Verbindung $C_{13}H_{14}O$.

7. α-[4-(γ-Oxo-butyl)-benzyl]-acetessigsäure $C_{15}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

B. Beim Kochen des p-Xylylen-bis-acetessigesters $C_6H_4[CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (S. 905) mit Kalilauge, neben p-Xylylen-diaceton (Bd. VII, S. 691) (SSOLONINA, Ж. **36**, 1226; *C.* **1905 I**, 342). — F: 206°. Leicht löslich in heißem Wasser und Äther. — $AgC_{15}H_{17}O_4$.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_6O_4$.

1. ***α.γ-Dioxo-γ-phenyl-α-propylen-β-carbonsäure, Dioxophenylmethacrylsäure, Benzoyl-carbonyl-essigsäure, Benzoylketencarbonsäure*** $C_{10}H_6O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CO) \cdot CO_2H$.

Benzoyl-thiocarbonyl-essigsäure-äthylester, Thiocarbonyl-benzoylessigsäure-äthylester, Benzoylthioketencarbonsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:CS)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumbenzoylessigsäureäthylester und $CSCl_2$ in Äther (BERGREEN, *B.* **21**, 351). — Gelbliche Nadeln. Erweicht bei 151° und schmilzt bei 162—164°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***$2^1.2^3$-Dioxo-2-allyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-[α.γ-Dioxo-allyl]-benzoesäure*** $C_{10}H_6O_4 = OC:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-[β-Nitroso-α-oxo-γ-oximino-allyl]-benzoesäure bezw. **2-[β.γ-Dinitroso-α-oxo-allyl]-benzoesäure** $C_{10}H_6O_5N_2 = HO\cdot N:C:C(NO)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $ON\cdot CH:C(NO)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt „2.3-Dinitroso-naphthochinon-(1.4)" (Bd. VII, S. 891) mit verd. Sodalösung bis zur Lösung, säuert die Flüssigkeit an und äthert aus (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 26). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 187° unter Bildung von Phthalsäureanhydrid. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Wasser und Benzol. — Liefert bei der Reduktion eine Säure $C_{10}H_8O_5$ (s. u.). — $AgC_{10}H_5O_5N_2$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Säure $C_{10}H_8O_5$. *B.* Aus der Säure $C_{10}H_6O_5N_2$ (s. o.) durch Reduktion mit Zinnchlorür (Z., O., *A.* **307**, 27). — Farblose Blättchen (aus Aceton-Benzol). F: 145°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Aceton und Äther.

2-[β-Nitroso-α-oxo-γ-oximino-allyl]-benzoesäure-methylester bezw. **2-[β.γ-Dinitroso-α-oxo-allyl]-benzoesäure-methylester** $C_{11}H_8O_5N_2 = HO\cdot N:C:C(NO)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $ON\cdot CH:C(NO)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Farblose Tafeln. F: 155°; leicht löslich in Eisessig und Alkohol (Z., O., *A.* **307**, 26).

3. ***1.3-Dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2), α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure*** bezw. ***1-Oxy-3-oxo-inden-carbonsäure-(2)***[1]***, Oxyindoncarbonsäure*** $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}>C\cdot CO_2H$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht bei $^1/_2$-stdg. Stehen eines mit der Lösung von 0,8 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol allmählich versetzten Gemisches aus 2 g Phthalylessigsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:CH\cdot CO_2H)}{CO}>O$ (Syst. No. 2619) und 50 ccm Methylalkohol (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 953). — Unbeständig. Zerfällt sehr leicht in α.γ-Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) und CO_2. — $Na_2C_{10}H_4O_4 + H_2O$. Eigelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Methylalkohol, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit CH_3I und Methylalkohol entsteht α.γ-Diketo-β.β-dimethyl-hydrinden.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_4 = C_9H_5O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Ist enolisiert (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 246). — *B.* Die Natriumverbindung entsteht, wenn 1 Mol.-Gew. Phthalsäureester mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzt und dann längere Zeit mit Essigester erwärmt wird; man zerlegt das abgeschiedene Natriumsalz durch H_2SO_4 (W. WISLICENUS, *A.* **246**, 349). — Gelbe Nädelchen. F: 75—78° (W.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (W.). Sehr leicht löslich in Natronlauge und in Sodalösung (W.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt (W.). — Wird sehr leicht, z. B. durch Erwärmen mit Alkalien, in Alkohol, CO_2 und α.γ-Diketo-hydrinden zerlegt (W.). Bei der Einwirkung von Chlor und von Brom auf die Natriumverbindung des Esters entstehen Halogendiketohydrindencarbonsäureester (s. u.) (FLATOW, *B.* **34**, 2145). Bei der Einwirkung von Jodjodkaliumlösung auf die in heißem Wasser gelöste Natriumverbindung entsteht β.β-Dijod-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 698), das bei weiterer Einwirkung von Jod in Trisdiketohydrinden (Bd. VII, S. 910) und eine Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$ (?) (s. u.) übergeht (LIEBERMANN, FLATOW, *B.* **33**, 2434). — $NaC_{12}H_9O_4$. Krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O in feinen gelben Nädelchen; scheidet sich aus Alkohol wasserfrei ab; sehr beständig (W.). — Kaliumverbindung. Krystallinisch (FL.). — $Cu(C_{12}H_9O_4)_2$. Grüne Krystalle (aus absol. Alkohol) (W.). — Silberverbindung. Feine gelbe Nädelchen (aus heißem Wasser) (W.).

Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$ (?). *B.* Neben Trisdiketohydrinden, durch Eintragen von 6 g Jod in eine Lösung von 10 g Natrium-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester (s. o.) in 1 l Wasser und Erwärmen, bis der anfangs gelbe Niederschlag tief dunkelgrau gefärbt erscheint (LIEBERMANN, FLATOW, *B.* **33**, 2439). — Grüne Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). Durch eine Spur Natriumäthylat wird die alkoh. Lösung blauviolett gefärbt.

2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, β-Chlor-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester $C_{12}H_9O_4Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

Konstitution vgl. FLATOW, *B.* **37**, 1788. — *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine kalte wäßr. Lösung von Natrium-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester (FL., *B.* **34**, 2148). — Zollange Nadeln (aus Alkohol). F: 72—74°; schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich (FL., *B.* **34**, 2148). — Sehr beständig gegen siedendes Wasser und verdünnte Säuren; durch Kochen der alkoh. Lösung mit KI entsteht unter Jodabscheidung die Kaliumverbindung des α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylesters; mit der berechneten Menge Alkali bildet sich der β-Oxy-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester (FL., *B.* **34**, 2148).

2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, β-Brom-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester $C_{12}H_9O_4Br = C_6H_4<\substack{CO\\CO}>CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder **1-Bromoxy-3-oxo-inden-carbonsäure-(2)-äthylester**[1]**, Bromoxy-indon-carbonsäure-äthylester** $C_6H_4<\substack{CO\\C(OBr)}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. FLATOW, *B.* **37**, 1789. — *B.* Aus α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester und Brom in CS_2 (FLATOW, *B.* **34**, 2146). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72—75° (FL., *B.* **34**, 2146). — Beim Kochen der absol.-alkoh. Lösung mit der berechneten Menge Wasser entsteht β-Brom-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 697), beim Kochen mit überschüssigem Wasser entstehen β.β-Dibrom-α.γ-diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 698) und Trisdiketohydrinden (Bd. VII, S. 910) (FL., *B.* **34**, 2147). Durch Kochen mit der berechneten Menge verd. Natronlauge entsteht die Natriumverbindung des α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylesters und Bromoform (FL., *B.* **34**, 2146).

4. ***1.3-Dioxo-hydrinden-carbonsäure-(4), 1.3-Diketo-hydrinden-carbonsäure-(4)*** $C_{10}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer angesäuerten Lösung des Dinatriumsalzes des 1.3-Diketo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-äthylesters-(2) (S. 906) (EPHRAIM, *B.* **31**, 2087). — Kondensiert sich sehr leicht zu Dianhydro-bis-[1.3-diketo-hydrinden-carbonsäure-(4)] (S. 923), konnte deswegen nicht isoliert werden.

[Formel: $C_6H_3(CO_2H)<\substack{CO\\CO}>CH_2$]

Äthylester $C_{12}H_{10}O_4 = (O:)_2C_9H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt die Lösung der Natriumverbindung des 1.3-Diketo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters mit Säure und kocht kurz auf (EPHRAIM, *B.* **31**, 2087). — Kondensiert sich sehr leicht, konnte deswegen nur als Dioxim (s. u.) isoliert werden.

Dioxim des Äthylesters $C_{12}H_{12}O_4N_2 = (HO\cdot N:)_2C_9H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch kurzes Aufkochen einer angesäuerten Lösung des Natrium-1.3-diketo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters und Versetzen der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Hydroxylamin (EPHRAIM, *B.* **31**, 2087). — Nädelchen (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 186°.

5. ***1.3-Dioxo-hydrinden-carbonsäure-(5), 1.3-Diketo-hydrinden-carbonsäure-(5)*** $C_{10}H_6O_4 = HO_2C-C_6H_3<\substack{CO\\CO}>CH_2$.

2.2-Dichlor-7-brom-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(5), 2.2-Dichlor-7-brom-1.3-diketo-hydrinden-carbonsäure-(5) $C_{10}H_3O_4Cl_2Br = HO_2C\cdot C_6H_2Br<\substack{CO\\CO}>CCl_2$. *B.* Entsteht neben 6-Brom-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) (Bd. IX, S. 978) beim Erwärmen von 2.2-Dichlor-4-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6), gelöst in stark verdünnter heißer Salzsäure oder in Salpetersäure (D: 1,4), mit überschüssiger CrO_3-Lösung auf dem Wasserbade (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 145). — Krusten (aus 80%igem Alkohol). Schmilzt gegen 280° unter Rotfärbung und Aufbrausen. Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Salzsäure und Salpetersäure. — Mit Soda entsteht 5-Brom-4-dichloracetyl-isophthalsäure, mit Chlorkalk 5-Brom-4-trichloracetyl-isophthalsäure (S. 864).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_8O_4$.

1. ***7.8-Dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8)-carbonsäure-(2), 7.8-Diketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: OC—CO—C_6H_3—CO_2H; H_2C—CH_2]

5.6-Dichlor-4.6-dibrom-7.8-diketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_4O_4Cl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sättigen von 1 Tl. 3.5-Dibrom-naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(7) (S. 829) oder 4.6-Dibrom-7.8-dioxy-naphthoesäure-(2) (S. 444), suspendiert in Eisessig oder Chloroform, mit

[Formel: OC—CO—C_6H_2Br—CO_2H; ClBrC—CHCl]

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

Chlor unter Kühlung; man versetzt das nach 12 Stdn. vom Eisessig nahezu befreite Produkt mit konz. Salzsäure (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 155). — Nädelchen (aus Eisessig + konz. Salzsäure). Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Schmilzt gegen 150° unter langsamer Zersetzung. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — Wird weder von kochender konz. Salpetersäure noch von CrO_3 angegriffen. Bei vorsichtigem Erhitzen einer Lösung in Eisessig mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure entsteht 2-Chlor-8-brom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) (Syst. No. 1439). Mit Soda entsteht 2.3-Dichlor-2.4-dibrom-1-oxy-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6) (S. 524).

2. ***[1-Oxo-hydrindyl-(2)]-glyoxylsäure, [Hydrindon-(1)-yl-(2)]-glyoxylsäure, „Hydrindonoxalsäure"*** $C_{11}H_8O_4$ = $C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CH \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4<{CH_2 \atop C(OH)}>C \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalaldehyd in Wasser mit Brenztraubensäure und $10^0/_0$iger Natronlauge bei 5° (THIELE, SCHNEIDER, *A.* **369**, 289). Aus α-Hydrindon und Oxalsäuremethylester in methylalkoholischer Kalilauge (TH., SCH.). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). F: 211—212°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol. Die Lösung in Aceton oder Alkohol gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht α-Hydrindon und Oxalsäure. Wird durch Brom und Natronlauge leicht in 2.2-Dibrom-hydrindon-(1) und Oxalsäure gespalten. Liefert mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas H_2SO_4 eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_6$ [farblose Krystalle aus absol. Alkohol; F: 149—150°; löslich in Benzol, Alkohol; unlöslich in Alkali].

Methylester $C_{12}H_{10}O_4 = C_9H_7O \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der „Hydrindonoxalsäure" mit Methylalkohol und einem Tropfen konz. Schwefelsäure (TH., SCH., *A.* **369**, 290). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 99,5°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. Löslich in verd. Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung. $FeCl_3$ gibt blutrote Färbung.

3. ***1.3-Dioxo-2-methyl-hydrinden-carbonsäure-(2), α.γ-Diketo-β-methyl-hydrinden-β-carbonsäure*** $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{12}O_4 = (O:)_2C_9H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylesters mit CH_3I und Alkohol bei 120° (WISLICENUS, *A.* **246**, 355). — Prismen (aus Ligroin). F: 72—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. α.γ-Dioxo-ε-phenyl-δ-amylen-α-carbonsäure, Cinnamoylbrenztraubensäure, „Benzalacetonoxalsäure" $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Zufügen eines äquimolekularen Gemisches von Benzalaceton und Oxalester zu einer gut gekühlten absolut-alkoh. Lösung von Natriumäthylat (SCHIFF, GIGLI, *B.* **31**, 1308). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 84°; schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich (SCH., G.). Wird in benzolischer Lösung durch äther. $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt (SCH., G.). — Liefert mit Hydrazinhydrat Styrylpyrazolcarbonsäurehydrazid (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 116), mit Phenylhydrazin das N-Phenyl-Derivat des Styrylpyrazolcarbonsäureäthylesters (Syst. No. 3648) (SCH., G.). Liefert mit Benzalanilin 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-cinnamoyl-pyrrolidin (Syst. No. 3237) (SCH., G.).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_4$.

1. ***β.δ-Dioxo-ζ-phenyl-ε-hexylen-γ-carbonsäure, Acetyl-cinnamoyl-essigsäure, α-Cinnamoyl-acetessigsäure*** $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{15}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Natriumacetessigester mit Cinnamoylchlorid (E. FISCHER, KUŽEL, *B.* **16**, 166). — *Darst.* s. BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 933. — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 44°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid rotbraune Färbung (B., H.). — Liefert in essigsaurer Lösung mit diazotierter Anthranilsäure kein Kuppelungsprodukt (B., H.).

α-[2-Nitro-cinnamoyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Versetzen von 1 Mol.-Gew. Natriumacetessigester, der in der achtfachen Menge Äther suspendiert ist, mit der konz.

äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-zimtsäure-chlorid; man digeriert das Gemisch einige Stunden, destilliert dann den Äther ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisiert das Ungelöste aus Alkohol um (E. FISCHER, KUŽEL, *B.* **16**, 35). — Gelbe glänzende Prismen (aus Alkohol). F: 120,5°; leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in heißem Alkohol und Äther; löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure und mit rotgelber Farbe in Alkalien; die verd. alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt (F., K., *B.* **16**, 35). — Liefert beim Kochen mit Zinnchlorürlösung 2 Methyl-chinolin (F., K., *B.* **16**, 166). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung des α-[2-Nitro-cinnamoyl]-acetessigesters mit Zink und Essigsäure entsteht ein in Alkalien unlösliches Harz, das beim Schmelzen mit Natron Hydrocarbostyril und beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Methyl-chinolin liefert (F., K., *B.* **16**, 166). Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von 2-Nitro-zimtsäure und mit 30%iger Schwefelsäure in CO_2, Alkohol, 2-Nitro-zimtsäure, [2-Nitro-cinnamoyl]-aceton und 2-Nitro-benzalaceton (F., K., *B.* **16**, 35). — Natriumverbindung. Feine orangegelbe Nadeln (F., K., *B.* **16**, 35).

2. ***2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Phenyldihydroresorcylsäure*** $C_{13}H_{12}O_4 = OC<\substack{CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Verseifen der Ester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] **43**, 391) oder mit Sodalösung (VORLÄNDER, *B.* **27**, 2055) oder mit Natriumäthylatlösung (V., *A.* **294**, 274). — Schmilzt gegen 100°, dabei in CO_2 und Phenyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 706) zerfallend (V., *A.* **294**, 274). — Verhält sich gegen Natronlauge wie eine zweibasische Säure (V., *B.* **27**, 2055; *A.* **294**, 274).

Methylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot C_6H_6O_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalaceton, Malonsäuredimethylester und Natriummethylat (VORLÄNDER, *A.* **294**, 275). — Nadeln (aus Wasser oder sehr verd. Methylalkohol). F: 162° (V.). Löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol und warmem Äther (V.). — Bei mehrstündigem Erhitzen mit Barytlösung entsteht β-Phenyl-β-acetonyl-isobernsteinsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ (S. 871) (V., KNÖTZSCH, *A.* **294**, 321). Bei längerem Kochen mit Salzsäure entsteht β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure (S. 715) (V., K.). Gibt beim Kochen mit trocknem Methylalkohol und konz. Schwefelsäure den Methyläther einer Enolform $CH_3\cdot O\cdot C_6H_5O(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (S. 968) (V.).

Äthylester $C_{15}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C_6H_6O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Zimtsäureäthylester mit Natriumacetessigester (MICHAEL, *Am.* **9**, 117; *J. pr.* [2] **35**, 353; M., FREER, *J. pr.* [2] **43**, 390). Aus einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriummalonester mit 1 Mol.-Gew. Benzalaceton (VORLÄNDER, *B.* **27**, 2053; M., *B.* **27**, 2126) oder bei 2-tägigem Stehen eines Gemisches aus je 1 Mol.-Gew. Malonester, Benzalaceton und Natriumäthylat (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2343). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (M., F.; M., *B.* **27**, 2127), 143° (V., *B.* **27**, 2055; *A.* **294**, 275), 140° (KNOEV.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform (M., *B.* **27**, 2127), kaum löslich in Petroläther und kaltem Wasser (V., *B.* **27**, 2055). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,1\times 10^{-5}$ (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 197). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt (V., *B.* **27**, 2055). — Bei längerem Kochen mit Sodalösung (V., *B.* **27**, 2056) oder bei kurzem Kochen mit etwas überschüssiger 10%iger Kalilauge (M., *B.* **27**, 2127) sowie bei kurzem Kochen mit 40%iger Schwefelsäure (KNOEV., *B.* **27**, 2343) wird durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 Phenyldihydroresorcin gebildet; bei längerem Kochen mit Kalilauge (M., *B.* **27**, 2129) oder mit Schwefelsäure (KNOEV., *B.* **27**, 2343) wie auch bei 2-tägigem Kochen mit Salzsäure (D: 1,1) (V., *B.* **27**, 2057) entsteht β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure (S. 715). Gibt beim Kochen mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure den Äthyläther einer Enolform $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_5O(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 968) (V., *A.* **294**, 276). — $NaC_{15}H_{15}O_4$ (V., *B.* **27**, 2054; *A.* **294**, 275). — $AgC_{15}H_{15}O_4$. Kleine Prismen. Unlöslich in Wasser; sehr lichtempfindlich; zersetzt sich bei 100° (M., *Am.* **9**, 118; *J. pr.* [2] **35**, 354; V., *B.* **27**, 2055).

Monosemicarbazon des Äthylesters $C_{16}H_{19}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_6O(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenyldihydroresorcylsäureäthylester und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (V., *A.* **294**, 281). — Blätter. F: 208° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester.

Amid $C_{13}H_{13}O_3N = OC<\substack{CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. (Wurde von HAWORTH, *Soc.* **95**, 485, als $C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}C(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$ formuliert.) *B.* Man kocht das entsprechende Nitril (S. 827) einige Minuten mit 40%iger wäßr. Kalilauge (H.). — Tafeln (aus Benzol). F: 166°. — Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht eine von HAWORTH als β-Styryl-crotonsäure aufgefaßte Verbindung, die vermutlich Phenyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 706) ist.

Nitril $C_{13}H_{11}O_2N = OC<\substack{CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei 1,5-stdg. Kochen von 74 g Benzalaceton mit 11,1 g Natrium und 60 g Cyanessigsäureäthylester (VORLÄNDER, *A.* **294**, 283). — F: 180° (Zers.); schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform (V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,9\times10^{-4}$ (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 198). — Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure in CO_2, NH_3 und Phenyldihydroresorcin (V.). Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht der Methyläther einer Enolform des Phenyldihydroresorcylsäuremethylesters (S. 968) (V.). Mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure entsteht der Methyläther einer Enolform des Nitrils (S. 968) (V.).

HAWORTH (*Soc.* **95**, 485) formuliert das Produkt der obigen Bildungsreaktion, die Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N$, für die er den Schmelzpunkt 188° beobachtete, als β-Methyl-β-styryl-α-cyan-acrylsäure $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):C(CN)\cdot CO_2H$.

Dioxim des Nitrils $C_{13}H_{13}O_2N_3 = HO\cdot N:C<\substack{CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2\cdot C(:N\cdot OH)}>CH\cdot CN$. *B.* Aus dem Nitril (s. o.) und überschüssigem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (VORLÄNDER, *A.* **294**, 289). — Tafeln (aus Alkohol). F: 182° (Zers.). Kaum löslich in Wasser, Äther und Benzol; unlöslich in Natronlauge.

2-[2-Chlor-phenyl]-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester, [2-Chlorphenyl]-dihydroresorcylsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_4Cl = C_6H_4Cl\cdot C_6H_6O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch 2—3-stdg. Kochen von 2-Chlor-benzalaceton mit Natriummalonester (VORLÄNDER, *A.* **294**, 292). — F: 142°. — $NaC_{15}H_{14}O_4Cl$.

2-[3-Nitro-phenyl]-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester, [3-Nitrophenyl]-dihydroresorcylsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_6O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei 5 Minuten langem Erhitzen von 8,5 g Malonester mit der Lösung von 1,1 g Natrium in absol. Alkohol und 10 g 3-Nitro-benzalaceton auf 100°; man zersetzt sie durch verd. Schwefelsäure (V., *A.* **294**, 294). — Krystalle (aus Alkohol durch Wasser). F: 163°.

2-[4-Nitro-phenyl]-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester, [4-Nitrophenyl]-dihydroresorcylsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_6O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der 3-Nitro-Verbindung (s. o.) (V., *A.* **294**, 292). — Krystallisiert aus wäßr. Alkohol unter Kühlung in Prismen mit 1 Mol. Krystallalkohol. Schmilzt, langsam erhitzt, gegen 140°. Löslich in Soda.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_4$.

1. ***β-Phenyl-γ.γ-diacetyl-crotonsäure*** $C_{14}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$.

δ-Imino-β-phenyl-γ-acetyl-α-amylen-α-carbonsäure bezw. **δ-Amino-β-phenyl-γ-acetyl-α.γ-pentadien-α-carbonsäure** $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot C(NH_2):C(CO\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Silbersalz entsteht durch sukzessive Einw. von Ammoniak und von $AgNO_3$ auf 6-Methyl-4-phenyl-5-acetyl-α-pyron $C_6H_5\cdot C<\substack{CH \text{————} CO\\C(CO\cdot CH_3):C(CH_3)}>O$ (Syst. No. 2481) (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 415). — $AgC_{14}H_{14}O_3N$.

β-Phenyl-γ.γ-diacetyl-crotonsäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 6-Methyl-4-phenyl-5-acetyl-α-pyron (Syst. No. 2481) durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetylaceton und Phenylpropiolsäureäthylester mit 0,5 g Natriumäthylat auf dem Wasserbade (RUHEMANN, *Soc.* **75**. 415). — Gelbes, stark lichtbrechendes Öl. Kp_{10}: 193—195°. Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ tief rot.

2. ***1-Methyl-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Methylphenyl-dihydroresorcylsäure*** $C_{14}H_{14}O_4 = OC<\substack{CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2 \text{———} CO}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Nitril, 1-Methyl-2-phenyl-1-cyan-cyclohexandion-(4.6) $C_{14}H_{13}O_2N = (CH_3)(C_6H_5)C_6H_5O_2\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 15 g des Methyläthers seiner Enolform $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4O(C_6H_5)(CH_3)\cdot CN$ (S. 968) mit 75 g Soda und 60 g Wasser (VORLÄNDER, *A.* **294**, 287). — Krystallinisch. F: 174° (V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,0\times10^{-4}$ (v. SCHILLING, V., *A.* **308**, 198). — Gibt mit Methylalkohol und Schwefelsäure den Methyläther seiner Enolform (V.). Liefert mit freiem Hydroxylamin die Verbindung $C_{14}H_{17}O_3N_3$ (S. 828) (V.).

Verbindung $C_{14}H_{17}O_3N_3$. *B.* Aus einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylphenyldihydroresorcylsäurenitril (S. 827) und einer wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin (VORLÄNDER, *A.* **294**, 288). — Schmilzt bei 155° unter Zers. Schwer löslich in Alkohol.

6. 3.5-Dimethyl-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Dimethyl-phenyl-dihydroresorcylsäure $C_{15}H_{16}O_4$ = $OC\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\\CH(CH_3)\text{———}CO\end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus Natriummalonsäuredimethylester und α-Benzal-diäthylketon (Bd. VII, S. 376) in methylalkoh. Lösung; man verseift ihn durch 10-tägiges Stehenlassen mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge (VORLÄNDER, HOBOHM, *A.* **294**, 297; V., *B.* **30**, 2265). — Krystalle. Schmilzt bei 124° unter Abspaltung von CO_2; leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, $CHCl_3$ und Wasser; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelbraun, auf Zusatz von Wasser blauviolett (V.).

Methylester $C_{16}H_{18}O_4 = (CH_3)_2(C_6H_5)C_6H_4O_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Methylalkohol). F: 185° (VORLÄNDER, HOBOHM, *A.* **294**, 297).

7. 3.5-Diäthyl-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Diäthyl-phenyl-dihydroresorcylsäure $C_{17}H_{20}O_4 = OC\langle\begin{matrix}CH(C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\\CH(C_2H_5)\text{———}CO\end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{18}H_{22}O_4 = (C_2H_5)_2(C_6H_5)C_6H_4O_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Benzal-dipropylketon, Natrium und Malonsäuredimethylester bei 7-stdg. Erhitzen mit wasserfreiem Methylalkohol im Wasserbade (VORLÄNDER, *B.* **30**, 2265). — Prismen (aus wasserhaltigem Methylalkohol). F: 139°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung bräunlich. Verhält sich wie eine einbasische Säure.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_6O_4$.

1. ***5.6- oder 5.8-Dioxo-naphthalin-dihydrid-(5.6 oder 5.8)-carbonsäure-(1), 5.6- oder 5.8-Diketo-5.6- oder 5.8-dihydro-naphthoesäure-(1), Naphthochinon-(1.2 oder 1.4)-carbonsäure-(5)*** $C_{11}H_6O_4$, s. nebenstehende Formeln.

CO₂H-substituted structures: HC=CH–CO / OC–CO ... oder HC–CO / HC–CO

x.x-Dichlor-naphthochinon-(1.2 oder 1.4)-carbonsäure-(5) $C_{11}H_4O_4Cl_2$ = $(O:)_2C_{10}H_3Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit etwas Jod versetzte heiße eisessigsaure Lösung von 5-Amino-naphthoesäure-(1) (Syst. No. 1907) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 247). — Breite, violette Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Aufblähen bei 255—259°. — Liefert mit Amoniak oder mit alkoh. Kali x-Chlor-x-oxy-naphthochinon-(1.2 oder 1.4)-carbonsäure-(5) (Syst. No. 1439).

2. ***3.4-Dioxo-naphthalin-dihydrid-(3.4)-carbonsäure-(2), 3.4-Diketo-3.4-dihydro-naphthoesäure-(2), Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 10 g 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) (S. 443) in 10 ccm Salpetersäure (D: 1,2) (MÖHLAU, KRIEBEL, *B.* **28**, 3095). — Orangerote Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 154°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in Aceton und heißem Benzol. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — Wird durch salzsaures Phenylhydrazin + Eisessig in 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) zurückverwandelt.

Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-carbonsäure-(3) bezw. **4-Nitroso-3-oxy-naphthoesäure-(2)** $C_{11}H_7O_4N = (HO\cdot N:)(O:)C_{10}H_5\cdot CO_2H$ bezw. $(ON)(HO)C_{10}H_5\cdot CO_2H$. *B.* Man trägt die mit $NaNO_2$ versetzte alkalische Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in verd. Salzsäure ein (v. KOSTANECKI, *B.* **26**, 2898; ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4266). — Rote Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 185° unter Zersetzung (v. K.). — Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht Naphthochinon-(1.2)-dioxim-anhydrid-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4591) (v. K.). Beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Eisessig und Salzsäure wird Naphthophenazincarbonsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3653) gebildet (U., H.).

Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3)-methylester $C_{12}H_8O_4 = (O:)_2C_{10}H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2)-methylester (Syst. No. 1911) mit $K_2Cr_2O_7$ in Schwefelsäure (GRADENWITZ, *B.* **27**, 2623). Beim Eintragen von 3,7 g 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2)-methylester in 3,7 ccm Salpetersäure (D: 1,2) (MÖHLAU, KRIEBEL, *B.* **28**, 3095). — Orangerote Nadeln (aus siedendem Methylalkohol). F: 139—140° (Zers.); leicht löslich in Alkohol usw. (M., K.).

3. ***7.8-Dioxo-naphthalin-dihydrid-(7.8)-carbonsäure-(2), 7.8-Diketo-7.8-dihydro-naphthoesäure-(2), Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(7)*** $C_{11}H_6O_4$, s. nebenstehende Formel.

OC—CO—/\—CO_2H
HC=CH—\/

3.5-Dibrom-naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(7) $C_{11}H_4O_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 5 ccm auf 0° abgekühlter Salpetersäure (D: 1,2) in 2 g 5-Brom-protocatechusäure (S. 400); man versetzt das Produkt nach kurzer Zeit mit 20 ccm Eiswasser (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 132). — Krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in dunkelroten Nadeln. F: 253—254°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Verliert bei 135° die Krystallessigsäure. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + Eisessig entsteht 4.6-Dibrom-7.8-dioxy-naphthoesäure-(2). Chlor in Eisessig erzeugt 5.6-Dichlor-4.6-dibrom-7.8-diketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (S. 824). Mit Natronlauge entsteht 2.8-Dibrom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) (Syst. No. 1439) und das Lacton der α-Brom-β-oxy-β-[6-brom-2.4-dicarboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2621). Mit o-Phenylendiamin in Eisessig entsteht Dibromnaphthophenazincarbonsäure (Syst. No. 3653).

OC—CO—/\—CO_2H
BrC=CH—\/
Br

2. [1.4-Dioxo-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-essigsäure, Naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2) $C_{12}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

/\—CO—C·CH_2·CO_2H
\/—CO—CH

3-Brom-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2)-äthylamid $C_{14}H_{12}O_3NBr = (O:)_2C_{10}H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (S. 909) und Äthylamin in Alkohol (neben der Verbindung $C_6H_4<$ CO—C—CH·CO_2·C_2H_5 ; CO—C—N·C_2H_5 >CO, Syst. No. 3368) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 920; **33**, 569). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 131°. Unlöslich in Alkalien.

3. β-Oxo-α-[3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-buttersäure, α-[3-Oxo-inden-(1)-yl-(1)]-acetessigsäure, Indonylacetessigsäure $C_{13}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

/\—CO—CH
\/—C—CH(CO·CH_3)·CO_2H

α-[2-Brom-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-acetessigsäure-äthylester, Bromindonylacetessigester $C_{15}H_{13}O_4Br = C_6H_4<$ CO ; C·CH(CO·CH_3)·CO_2·C_2H_5 >CBr. *B.* Aus 1.2-Dibrom-3-oxo-inden (Bd. VII, S. 384) und Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2083; vgl. L., *B.* **32**, 261). — Gelbe Krystallaggregate (aus Alkohol + Wasser). F: 80—82°. Die alkalischen Lösungen sind schön purpurrot.

4. 2-Styryl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), Styryldihydroresorcylsäure $C_{15}H_{14}O_4 = OC<$ CH_2·CH(CH:CH·C_6H_5) ; CH_2——CO >CH·CO_2H.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_6O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 4-stdg. Kochen von 16 g Malonester und 17 g Cinnamalaceton mit 2 g Natrium in 150 ccm absol. Alkohol (VORLÄNDER, *A.* **294**, 298; V., GROEBEL, *A.* **345**, 208). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (V., G.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, in heißem Eisessig und Benzol, weniger löslich in Petroläther und CS_2 (V.). — Das Natriumsalz gibt mit einer wäßr. Sodalösung in der Wärme oder mit alkoh.-wäßr. Kalilauge bei Zimmertemperatur 1-Styryl-cyclohexandion-(3.5) (Bd. VII, S. 735) (V., G.).

g) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_4$.

α.γ-Dioxo-α-[naphthyl-(2)]-butan-β-carbonsäure, Acetyl-[naphthoyl-(2)]-essigsäure, α-[Naphthoyl-(2)]-acetessigsäure $C_{15}H_{12}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_4 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g β-Naphthoylchlorid in 75 ccm Äther und einer aus 5 g Natrium, 90 ccm absol. Alkohol und 28 g Acetessigester bereiteten Lösung von Natriumacetessigester (WEIZMANN, FALKNER, *Soc.* **89**, 123). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°. Leicht löslich in Äther, Alkohol. Löslich in Sodalösung. — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak + Ammoniumchlorid β-Naphthoylessigsäureäthylester (S. 746).

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Benzil-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ und **3-Oxy-3-benzoyl-phthalid** $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4{<}^{C(OH)(CO \cdot C_6H_5)}_{CO}{>}O$. Die Formulierung der beiden desmotropen Verbindungen geschieht auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49** [1916], 213. — *B.* Bei der Oxydation von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (S. 756) mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung; man fällt mit Salzsäure (GRAEBE, JUILLARD, *B.* **21**, 2003). Bei 2-stdg. Erwärmen von 2 g ms.ms-Dichlordesoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid mit 3 ccm Eisessig und 3 ccm Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 140° (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2744). — Läßt man das Reaktionsprodukt (am besten aus Chloroform) langsam und bei niedriger Temperatur krystallisieren, so erhält man ausschließlich 3-Oxy-3-benzoyl-phthalid (GR., *B.* **23**, 1345); oberhalb 40° krystallisiert stets nur Benzil-carbonsäure-(2), bei mittlerer Temperatur ein Gemenge beider Säuren (HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49** [1916], 220).

a) Benzil-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Gelbe Krystalle. F: 141,5° (GR., J.). Ist in Alkohol und $CHCl_3$ zweimal leichter löslich als 3-Oxy-3-benzoylphthalid (GR., *B.* **23**, 1344). Kann durch langsame Krystallisation bei niedriger Temperatur vollständig in 3-Oxy-3-benzoyl-phthalid übergeführt werden (GR.). Löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren, falls Erwärmung vermieden wird, wieder als Benzil-carbonsäure-(2) ausgeschieden (GR.). Beim Erwärmen mit 25%iger Alkalilauge entsteht Diphenylcarbinol-2.α-dicarbonsäure $C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (GR., J.; GR.).

b) 3-Oxy-3-benzoyl-phthalid $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4{<}^{C(OH)(CO \cdot C_6H_5)}_{CO}{>}O$. Weiße Krystalle. F: 125—130° (GR., *B.* **23**, 1345). Geht bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder rascher bei 140—150° in Benzil-carbonsäure-(2) über (GR., J., *B.* **21**, 2003; GR.). Der Umwandlungspunkt liegt bei ca. 65° (SOCH, *C.* **1898** II, 481). Liefert bei der Einw. von konz. Alkalilauge Diphenylcarbinol-2.α-dicarbonsäure (GR.).

Benzil-carbonsäure-(2)-monoxim $C_{15}H_{11}O_4N = (HO \cdot N:)(O:)C_{14}H_9 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht sowohl aus Benzil-carbonsäure-(2) als auch aus 3-Oxy-3-benzoyl-phthalid durch Oximierung (GRAEBE, *B.* **23**, 1345). — Farblos. F: 166°.

Benzil-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht sowohl aus Benzil-carbonsäure-(2) als auch aus 3-Oxy-3-benzoyl-phthalid mit Äthylalkohol, ferner aus dem Silbersalz der Benzil-carbonsäure-(2) mit Äthylhalogenid (GRAEBE, *B.* **23**, 1345). — Gelb. F: 71°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***α.γ-Dioxo-α.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β.β'-Dioxo-β.β'-diphenyl-isobuttersäure, Dibenzoylessigsäure*** bezw. ***α-Oxy-γ-oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-α-benzoyl-acrylsäure, β-Oxy-α-benzoyl-zimtsäure, β-Oxy-chalkon-α-carbonsäure***[1]) $C_{16}H_{12}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH):C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf

[1]) Bezifferung des Chalkons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

Natriumbenzoylessigsäureäthylester in Äther (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2133; P., STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1000) oder in Alkohol (P., *Soc.* **47**, 246) und Verseifung des entstandenen Äthylesters mit alkoh. Kali. — *Darst.* Man versetzt 4,84 g Benzoylessigsäureäthylester unter Kühlung mit Natriumäthylat (aus 0,58 g Natrium), fügt zur ätherischen Suspension des ausgeschiedenen Natriumbenzoylessigesters 3,5 g Benzoylchlorid und erwärmt im Wasserbade bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion, verdünnt mit Wasser, äthert aus und destilliert aus der ätherischen Lösung den Äther ab; den zurückgebliebenen Ester verseift man durch Stehenlassen mit konz. alkoh. Kali, säuert dann unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure an, äthert aus, destilliert den Äther ab, preßt die aus dem öligen Rückstand ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert sie aus siedendem Alkohol um (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 79; vgl. auch BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 935). — Feine verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 109° (B., P.; P.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol (P.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ schmutzig rot gefärbt (P.). — Zerfällt bei trockner Destillation oder beim Kochen mit Wasser in Dibenzoylmethan und CO_2 (B., P.; P.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung Bis-[α-oxybenzyl]-essigsäure und β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (P., ST.). Gibt in methylalkoholischer Lösung mit Hydroxylamin in Gegenwart von Alkali 3-Phenyl-isoxazolon-(5) (O:N = 1:2) (Syst. No. 4279) (P., ST.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt Zerfall in CO_2, Benzoesäure und Acetophenon (B., P.; P.). — $AgC_{16}H_{11}O_4$. Weißer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (P.).

Äthylester $C_{18}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1001). Schwer löslich in Äther (P., ST.). — Die Kupferverbindung liefert mit Acetylchlorid in Äther β-Acetoxy-α-benzoyl-zimtsäure-äthylester $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1418) (BERNHARD, *A.* **282**, 184). Beim Erhitzen des Esters mit Phenylhydrazin entsteht Benzoylphenylhydrazin (P., ST.). Liefert mit Benzoldiazoniumsalz in alkoholisch-essigsaurer Lösung die Verbindung $C_6H_5\cdot N_2\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2193) (DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; AUWERS, *B.* **41**, 4307; vgl. BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 935). — $Cu(C_{18}H_{15}O_4)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 221°; leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin (BERNHARD, *A.* **282**, 158). — Verbindung mit Triäthylamin $C_{18}H_{16}O_4 + C_6H_{15}N$. Gelbe Krystalle. F: 69—70° (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 52).

Nitril, Dibenzoylessigsäure-nitril $C_{16}H_{11}O_2N = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Man gießt eine äther. Lösung von 15 g Acetonitril und 25 g Benzoylchlorid zu 4 g unter absol. Äther befindlichem Natrium, setzt dann noch 2 g Natrium hinzu und digeriert 8 Stdn.; der gebildete Niederschlag wird in Wasser eingetragen, mit Äther ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung durch verd. Schwefelsäure gefällt (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **42**, 267). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 156,5° (v. M.). Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine blutrote Färbung (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 151). — Beständig gegen Alkalien, selbst beim Kochen in wäßr. oder alkoh. Lösung (v. M.). Beim Erhitzen mit Alkalien unter Druck auf ca. 200° erfolgt Zerfall in NH_3, Benzoesäure und Essigsäure (S.). Wird durch verd. Schwefelsäure in CO_2, NH_3, Benzoesäure und Acetophenon zerlegt (v. M.). Die Silberverbindung liefert beim Erwärmen mit Methyljodid im Druckrohr auf 100° β-Methoxy-α-benzoyl-zimtsäure-nitril $C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):C(CO\cdot C_6H_5)CN$ (Syst. No. 1418) (S.). Beim Kochen der Silberverbindung mit Benzoylchlorid in Äther wird β-Benzoyloxy-α-benzoyl-zimtsäure-nitril $C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1418) gebildet (S.). Beim Kochen der alkoh. Lösung des Dibenzoylessigsäurenitrils mit salzsaurem Phenylhydrazin erhält man 1.3.5-Triphenyl-4-cyan-pyrazol (Syst. No. 3651) (S.). — $AgC_{16}H_{10}O_2N$. Niederschlag (v. M.).

β-Imino-β-phenyl-α-benzoyl-propionsäure-nitril, β-Imino-α-benzoyl-hydrozimtsäure-nitril bezw. **β-Amino-β-phenyl-α-benzoyl-acrylsäure-nitril, β-Amino-α-benzoyl-zimtsäure-nitril** $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von β-Benzoyloxy-α-benzoyl-zimtsäure-nitril („Tribenzoylacetonitril", Syst. No. 1418) mit wäßr. Ammoniak (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 155). — Mikroskopische dreieckige Täfelchen (aus Alkohol oder Essigester). F: 213°.

Dibenzoylbromessigsäure-äthylester $C_{18}H_{15}O_4Br = (C_6H_5\cdot CO)_2CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dibenzoylessigsäureäthylester in CCl_4 Lösung und 2 At.-Gew. Brom bei —15° (BERNHARD, *A.* **282**, 160). Durch Versetzen von β-Acetoxy- oder β-Benzoyloxy-α-benzoyl-zimtsäure-äthylester (Syst. No. 1418) mit 2 At.-Gew. Brom bei —15° und Eindunsten unter vermindertem Druck (B.). — Tafeln (aus benzolhaltigem Ligroin). F: 109—110°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol usw.

Benzoyl-[4-nitro-benzoyl]-essigsäure-äthylester, 4-Nitro-dibenzoylessigsäure-äthylester $C_{18}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen.

B. Aus Natriumbenzoylessigsäureäthylester und 4-Nitro-benzoylchlorid (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 937). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87° (B., H.). Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich (B., H.). Färbt sich in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid rot (B., H.). — Liefert mit Benzoldiazoniumsalz in alkoholisch-essigsaurer Lösung die Verbindung $C_6H_5\cdot N_2\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5\cdot N_2\cdot O\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2193) (B., H.; vgl. DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; AUWERS, *B.* **41**, 4307).

2. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[2-carboxy-phenyl]-propan, Dibenzoylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Phthalsäurediäthylester mit Acetophenon und Natriumäthylat (SCHWERIN, *B.* **27**, 106). — Zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in α.γ-Diketo-β-benzoyl-hydrinden (Bd. VII, S. 874) und H_2O. — $Na_2C_{16}H_{10}O_4$ (bei 100°). — $BaC_{16}H_{10}O_4$.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_4$.

1. ***α.δ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, α.β-Dibenzoyl-propionsäure, Phenacyl-benzoyl-essigsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von ω-Brom-acetophenon in eine alkoh. Lösung von Natriumbenzoylessigsäureäthylester (KAPF, PAAL, *B.* **21**, 1487). — Durchsichtige Krystalle (aus Äther). F: 55—58° (K., P.), 69° bis 72° (BORSCHE, SPANNAGEL, *A.* **331**, 316). Leicht löslich in Alkohol, Äther usw. (K., P.). — Geht beim Destillieren im Vakuum teilweise in das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzoyl-vinylessigsäure $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{——}CH \\ OC\cdot O\cdot C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2484) über (K., P., *B.* **21**, 1488; vgl. BORSCHE, FELS, *B.* **39**, 1813). Wird von verd. kalter wäßr. Kalilauge in Benzoesäure und β-Benzoyl-propionsäure zerlegt (K., P., *B.* **21**, 1487). Bei 8—10-tägigem Stehen des mit Alkohol bedeckten Esters mit 8%iger wäßr. Kalilauge ($1^1/_2$ Mol.-Gew. KOH) erfolgt Bildung von Diphenacyl (Bd. VII, S. 773) (K., P., *B.* **21**, 3056). Konzentriertes alkoholisches Kali erzeugt in der Wärme das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-α-benzoyl-vinylessigsäure (K., P., *B.* **21**, 1488). Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur 2.5-Diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-amid (Syst. No. 3265) (K., P., *B.* **21**, 3055, 3060). Bei mehrstündigem Kochen mit Ammoniumacetat und Eisessig wird 2.5-Diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester gebildet (K., P., *B.* **21**, 3060). Mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung erhält man das Monohydrazon $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) (PAAL, KÜHN, *B.* **40**, 4600). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat in Eisessiglösung entsteht der 3.6-Diphenyl-pyridazin-dihydrid-(4.5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3651) (P., KÜHN). Bei mehrstündigem Kochen mit mäßig konz. Salzsäure in Alkohol entsteht 2.5-Diphenyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2582) (KAPF, P., *B.* **21**, 3059). Mit Semicarbazid erfolgt in alkoholisch-essigsaurer Lösung Bildung des Monosemicarbazons $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. u.) (B., SPANNAGEL, *A.* **331**, 307, 317). Beim Kochen mit Anilin in Eisessig wird 1.2.5-Triphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3265) gebildet (KAPF, P., *B.* **21**, 3061). Analog verläuft die Reaktion mit anderen aromatischen Aminen; mit Aminen der Fettreihe entstehen aber keine Pyrrolderivate (P., BRAIKOW, *B.* **22**, 3087).

Monohydrazon des Äthylesters $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen von Phenacylbenzoylessigsäureäthylester in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat (PAAL, KÜHN, *B.* **40**, 4600). — Gelblichweiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125—126°. In der Wärme löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther. — Geht bei längerem Aufbewahren, oftmaligem Umkrystallisieren aus heißen organischen Lösungsmitteln oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter H_2O-Abspaltung in den 3.6-Diphenyl-pyridazin-dihydrid-(4.5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3651) über. Liefert mit salpetriger Säure den 3.6-Diphenyl-pyridazin-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3652) neben einer bei 235° und einer bei 275° schmelzenden Verbindung. Mit alkoh. Kali entsteht 3.6-Diphenyl-pyridazin-dihydrid-(4.5)-carbonsäure-(4) und 3.6-Diphenyl-pyridazin (Syst. No. 3489).

Monosemicarbazon des Äthylesters $C_{20}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenacylbenzoylessigsäureäthylester und Semicarbazid in alkoholisch-essigsaurer Lösung (BORSCHE, SPANNAGEL, *A.* **331**, 307, 317). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—140°.

2. ***α.γ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan-β-carbonsäure, Benzoyl-phenacetyl-essigsäure, γ-Phenyl-α-benzoyl-acetessigsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Au Natrium-benzoylessigsäure-äthylester und Phenacetylchlorid (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 936). — Liefert mit diazotierter Anthranilsäure in alkoh.-essigsaurer Lösung unter Abspaltung der Phenacetylgruppe die Verbindung $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2080). — $Cu(C_{19}H_{17}O_4)_2$. Hellblaue Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Benzol, sehr wenig in kaltem Benzol und Äther.

3. ***γ.γ'-Dioxo-γ.γ'-diphenyl-isovaleriansäure, β.β-Dibenzoyl-propionsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt das aus β Benzoyl-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat erhaltene Natriumsalz mit Benzoylchlorid in Äther um und verseift das erhaltene Öl mit alkoh. Kalilauge (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 89). — Verfilzte Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 194°. Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ rot.

4. ***β.β'-Dioxo-β.β'-diphenyl-pivalinsäure, α.α-Dibenzoyl-propionsäure, Methyl-dibenzoyl-essigsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natrium-methyl-benzoylessigsäure-äthylester und Benzoylchlorid in Äther (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* **59**, 1005). — Dickes Öl. Beim Kochen mit alkoh. Kali wird Benzoesäure abgespalten. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 180° entsteht Benzoylphenylhydrazin.

5. ***α.γ-Dioxo-α.β-diphenyl-butan-β-carbonsäure, Phenyl-acetyl-benzoyl-essigsäure, α-Phenyl-α-benzoyl-acetessigsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Nitril $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CN$. Eine Verbindung $C_{17}H_{13}O_2N$, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 755.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_4$.

1. ***α.ε-Dioxo-α.ε-diphenyl-pentan-γ-carbonsäure, β.β'-Dibenzoyl-isobuttersäure, Diphenacylessigsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Glyoxylsäure und Acetophenon in alkal. Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol (BOUGAULT, *C. r.* **148**, 1271). Neben Ameisensäure und Benzoesäure beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Chloral-acetophenon $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VIII, S. 116) mit einer wäßr. Lösung von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Soda (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **26**, 912; vgl. PUSCH, *B.* **28**, 2102). Durch Einw. von kalter Natronlauge auf β-Benzoyl-acrylsäure (die Ausbeute wird durch Zusatz von Acetophenon beträchtlich erhöht) (B., *C. r.* **147**, 477; **148**, 1271; *A. ch.* [8] **15**, 502). Durch Einw. von verd. kalter Kalilauge auf α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure (Zusatz von Acetophenon erhöht die Ausbeute) (B., *C. r.* **148**, 1271). Beim Schmelzen von Diphenacylmalonsäure (KUES, PAAL, *B.* **19**, 3147). Bei 12-stdg. Erhitzen von Diphenacylcyanessigsäureäthylester mit der berechneten Menge n-Kalilauge (KLOBB, *Bl.* [3] **23**, 525). Beim Behandeln von α.α-Diphenacyl-acetessigsäure-äthylester mit konz. alkoh. Kali in der Kälte (PAAL, HÖRMANN, *B.* **22**, 3229). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 132—133° (KUES, PAAL). Löst sich in etwa 800 Tln. siedenden Wassers (WI., SA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin (KUES, PAAL) und CS_2 (WI., SA.). — Gibt bei der Reduktion durch Natriumamalgam in alkal. Lösung zwei stereoisomere 3.4-Diphenyl-cyclopentandiol-(3.4)-carbonsäuren-(1) (S. 450) (PUSCH, *B.* **28**, 2102). Liefert beim Stehen mit alkoh. Ammoniak 2.6-Diphenyl-pyridindihydrid-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3265) (PAAL, STRASSER, *B.* **20**, 2760). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht 2.6-Diphenyl-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3266) (PAAL, ST.). Beim Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 150—170° entsteht 1.2-Diphenyl-4-phenacyl-pyrrolon-(5) (Syst. No. 3226) bezw. eine damit polymere Verbindung (s. u.) (KLOBB, *C. r.* **130**, 1255; *Bl.* [3] **23**, 527). — $NaC_{18}H_{15}O_4$. Nadeln oder Spieße. Leicht löslich in Wasser (KUES, PAAL). — $AgC_{18}H_{15}O_4$. Nadeln (aus Wasser) (WI., SA.). — $Ca(C_{18}H_{15}O_4)_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (WI., SA.). — $Ba(C_{18}H_{15}O_4)_2 + 6H_2O$ (WI., SA.).

Verbindung $C_{48}H_{38}O_4N_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Diphenacylessigsäure mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 150—170°, neben 1.2-Diphenyl-4-phenacyl-pyrrolon-(5) (KL., *C. r.* **130**, 1255; *Bl.* [3] **23**, 527). — Rote Krystalle. — Verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in eine farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 280°.

Diphenacylessigsäure-äthylester $C_{20}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Diphenacylessigsäure mit Äthyljodid (WISLICENUS, SATTLER, *B.* **26**, 914). — Nadeln (aus Petroläther). F: 64°.

2. ***α.δ-Dioxo-δ-[4-carboxy-phenyl]-α-p-tolyl-butan, 4'-Methyl-diphenacyl-carbonsäure-(4)*** $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Diphenacyl-dicarbonsäure-(4.4') bei der Oxydation des α.β-Di-p-toluyl-äthans (Bd. VII, S. 777) in essigsaurer Lösung mit CrO_3 (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 116). — F: 225—230°. — $Ba(C_{18}H_{15}O_4)_2$. Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser.

3. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-β-[2-carboxy-benzyl]-butan, 2-[β-Acetyl-β-benzoyl-äthyl]-benzoesäure, α-[2-Carboxy-benzyl]-α-benzoyl-aceton*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen der Eisessiglösung des 3-[Acetyl-benzoyl-methylen]-phthalids $C_6H_4 \langle {C:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5 \atop CO} \rangle O$ (Syst. No. 2499) mit überschüssigem Zinkstaub in geringer Ausbeute (BÜLOW, KOCH, *B.* **37**, 587). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin, schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

5. β.ζ-Dioxo-δ.ζ-diphenyl-hexan-γ-carbonsäure, β-Phenyl-α-acetyl-γ-benzoyl-buttersäure, α-Acetyl-β-phenacyl-hydrozimtsäure $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester (Acetessigester-Benzalacetophenon) $C_{21}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Durch Kondensation von 6,3 g Acetessigester mit 10 g Benzalacetophenon in Gegenwart von 10—12 Tropfen Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* **35**, 397). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin, kaltem Alkohol und kaltem Äther. — Wird durch Säuren und durch Alkalien zu 2.4-Diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester kondensiert.

6. α.η-Dioxo-α.η-diphenyl-heptan-β-carbonsäure, α.ε-Dibenzoyl-n-capronsäure $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man tröpfelt allmählich 24 g Benzoylessigsäureäthylester in die Lösung von 2,8 g Natrium in absol. Alkohol, gießt dann die alkoh. Lösung von 28,8 g [δ-Brom-butyl]-phenyl-keton (Bd. VII, S. 328) hinzu und kocht (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **55**, 347). — Flüssig. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen CO_2, Alkohol, α.ε-Dibenzoyl-pentan (Bd. VII, S. 777), ε-Benzoyl-n-capronsäure (S. 720) und Benzoesäure.

7. γ.η-Dioxo-β-methyl-ε.η-diphenyl-heptan-δ-carbonsäure, β-Phenyl-α-isobutyryl-γ-benzoyl-buttersäure $C_{21}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$.

Äthylester (Isobutyrylessigsäureäthylester-Benzalacetophenon) $C_{23}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Isobutyrylessigsäureäthylester bei Gegenwart von Natriumalkoholat (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1270 Anm. 1). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°.

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_4$.

1. ***Anthrachinon-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 647. — *B.* Bei der Oxydation von Anthracen-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 704) mit CrO_3 + Eisessig (LIEBERMANN, v. RATH, *B.* **8**, 248). Beim Erhitzen von 3-Benzoyl-phthalsäure (S. 880) oder 2-Benzoyl-isophthalsäure (S. 881) mit konz. Schwefelsäure auf 145—150° (GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 231, 233). Bei der Oxydation von Benzanthron (Bd. VII, S. 518) mit Chromsäure in Eisessig + 15%iger Schwefelsäure bei 80° (LIE., ROKA, *B.* **41**, 1425). — *Darst.* Man trägt 3-Benzoyl-phthalsäure in die 10-fache Menge auf 150° erhitzte konz. Schwefelsäure ein, erhält 5 Minuten auf dieser Temperatur

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird von DIECKMANN, v. FISCHER (*B.* **44**, 966) diese Konstitution bestätigt.

und gießt die olivgrüne Lösung dann sofort auf Eis (GR., BLUMENFELD, *B.* **30**, 1115). — Hellgelbe Nadeln (aus heißem Wasser) (GR., LE.); gelbliche Säulen (aus Eisessig) (LIE., v. RATH). F: 293—294° (korr.) (GR., LE.). Schwer löslich in heißem Wasser (GR., LE.). — Wird von Natronlauge + Zinkstaub blutrot gefärbt (GR., LE.). Wird durch Zinkstaub in verd. Ammoniak zu Anthracen-carbonsäure-(1) reduziert (GR., B.). — $Ca(C_{15}H_7O_4)_2$ (bei 130°). Schuppen (LIE., v. RATH). — $Ba(C_{15}H_7O_4)_2$ (bei 130°). Nadeln (LIE., v. RATH) (aus heißem Wasser) (GR., LE.). Schwer löslich in kaltem Wasser (GR., LE.).

Methylester $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1) mit siedendem Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1116). — Hellgelb. F: 189°. Schwer löslich in kaltem Methylalkohol.

Äthylester $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(1) und Alkohol beim Einleiten von HCl in die siedende Flüssigkeit (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1116). Durch Erhitzen der Säure mit etwas über 1 Mol.-Gew. PCl_5 auf 200° und Kochen des Produktes mit Alkohol (GR., LEONHARDT, *A.* **290**, 232). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (GR., L.). Leicht löslich in heißem Alkohol (GR., L.).

Amid $C_{15}H_9O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von Anthracen-carbonsäure-(1)-amid mit Chromsäure (DIENEL, *B.* **39**, 933). Durch Erhitzen von Anthrachinon-carbonsäure-(1) mit etwas mehr als der berechneten Menge PCl_5 in Benzol und Einleiten von NH_3 in das Produkt (GRAEBE, BLUMENFELD, *B.* **30**, 1116). — Schwach gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 280° (GR., B.). Sublimierbar (GR., B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem, unlöslich in kaltem Wasser (GR., B.). Sehr beständig gegen Alkalien (D.).

Nitril, 1-Cyan-anthrachinon $C_{15}H_7O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CN$. *B.* Durch Oxydation des Anthracen-carbonsäure-(1)-nitrils mit Chromsäure (DIENEL, *B.* **39**, 932). Durch Destillieren von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. **1573**) mit Cyankalium (D.). — Goldgelbe Blättchen. F: 216—217°. Schwer löslich.

4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{15}H_7O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 809) mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 195° (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3636). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). Wahrscheinlich durch geringe Mengen einer Nitroverbindung verunreinigt. F: 228—229° (H., SCH.). Schwer löslich in heißem Benzol und Ligroin, leicht in den übrigen Solvenzien (H., SCH.). Die alkal. Lösung ist fast farblos (H., SCH.). Färbt gebeizte Baumwolle nicht an (H., SCH.; vgl. HELLER, *B.* **41**, 3639).

2. ***Anthrachinon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HAMMERSCHLAG, *B.* **11**, 89; LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 647; O. FISCHER, *J. pr.* [2] **79**, 555. — *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-anthracen (Bd. V, S. **674**) mit überschüssigem (O. FISCHER, *J. pr.* [2] **79**, 560) CrO_3 und Eisessig (WEILER, *B.* **7**, 1186; O. FISCHER, *B.* **7**, 1196). Bei der Oxydation von 2-Methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 809) mit überschüssigem CrO_3 und Eisessig (HAMMERSCHLAG, *B.* **11**, 82; BÖRNSTEIN, *B.* **15**, 1822) oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (BÖRNSTEIN, *B.* **16**, 2609). Aus Anthrachinon-aldehyd-(2) (Bd. VII, S. 874) durch Oxydation (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 174984; *C.* **1906** II, 1371). Beim Eintröpfeln einer wäßr. Lösung von CrO_3 in eine fast zum Sieden erhitzte eisessigsaure Lösung von Anthracen-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. **705**) (LIEBERMANN, BISCHOF, *B.* **13**, 49). Durch Oxydation der Anthron-(9)-carbonsäure-(2) (S. 776) in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat (LIMPRICHT, *A.* **309**, 122). — *Darst.* Man trägt in eine bei 100° gesättigte, eisessigsaure Lösung von 1 Tl. (aus Alkohol umkrystallisiertem) 2-Methyl-anthrachinon allmählich $1^1/_2$ Tle. CrO_3 (das man vorher mit Wasser zerfließen ließ und dann mit etwas Eisessig verdünnte) ein und erhitzt das Gemisch 3 Stdn. im Wasserbade; man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit verd. Schwefelsäure aus und löst ihn dann zwecks Trennung (von entstandenem Anthrachinon) in Ammoniak (LIE., GLOCK, *B.* **17**, 888). Man erhitzt Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') (S. 882) mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure (66° Bé) mehrere Stunden auf 150—180° und gießt dann die Flüssigkeit in Wasser (Höchster Farbw., D.R.P. 80407; *Frdl.* **4**, 335). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder aus Eisessig). F: 285° (LIE., BI., *B.* **13**, 49), 284—285°, 290° (korr.) (O. F., *J. pr.* [2] **79**, 558), 290—292° (LIM., WIEGAND, *A.* **311**, 182). Sehr schwer löslich in Eisessig und absol. Alkohol, leicht in Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol und $CHCl_3$ (WEILER, *B.* **7**, 1186). Unlöslich in überschüssigem Natron (LIE., *A.* **183**, 167). Löst sich in Natriumacetat und Ammoniumoxalat und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt (HAMMERSCHLAG, *B.* **11**, 83). Die alkal. Lösungen fluorescieren nicht (LIE., BI., *B.* **13**, 49). — Zersetzt sich auch bei vorsichtiger Sublimation zum Teil in CO_2 und Anthrachinon (LIM., WIE., *A.* **311**, 182). Zerfällt beim Überleiten der Dämpfe über glühenden Asbest glatt in CO_2 und Anthrachinon (LIE., *A.* **183**, 168). Wird durch Zinkstaub und verd. Ammoniak zu Anthracen-carbon-

säure-(2) reduziert (BÖRNSTEIN, *B.* **16**, 2610). Liefert, mit Zinkstaub und Natronlauge gekocht, die für Anthrachinon charakteristische Rotfärbung (WEILER, *B.* **7**, 1187). Wird auch beim Erhitzen mit wenig (O. F., *J. pr.* [2] **79**, 558) Natronkalk auf 280—300° in Anthrachinon übergeführt (O. F., *B.* **7**, 1196). Geht beim Erhitzen mit viel überschüssigem Natron in Oxyanthrachinoncarbonsäure $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CO_2H$ (F: 260°) (Syst. No. 1442) über (HA., *B.* **11**, 83; vgl. O. F., *J. pr.* [2] **79**, 558). Beim Erhitzen mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 200—230° entsteht 5.8-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1460) (BAYER & Co., D.R.P. 84505; *Frdl.* **4**, 300; vgl. BAYER & Co., D.R.P. 273341 [1914]; *Frdl.* **12**, 436). Beim Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge 40% SO_3 enthaltender Schwefelsäure auf 160° erhält man eine Sulfonsäure $HO_3S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1589); erhitzt man 10 g des Natriumsalzes der Sulfonsäure mit 30 g NaOH und 2 g KNO_3 in 240 ccm Wasser 2 Stdn. unter Druck auf 160°, so entsteht eine 6 oder 7-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (F: 314°) (Syst. No. 1442), erhitzt man 10 g des Natriumsalzes der Sulfonsäure mit 50 g NaOH und 3 g $NaNO_3$ in etwas Wasser 6 Stdn. unter Druck auf 190—200° so wird eine 5.6- oder 7.8-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (F: 305°) (Syst. No. 1460) gebildet (PERKIN, COPE, *Soc.* **65**, 844, 846, 847; vgl. HA., *B.* **11**, 86). Überführung der Anthrachinon-carbonsäure-(2) durch Nitrierung und Reduktion in ein Gemisch von Aminoanthrachinoncarbonsäuren und Bromierung desselben: Höchster Farbw., D. R. P. 142997; *C.* **1903** II, 169. Darstellung von Küpenfarbstoffen durch Erhitzen von Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid mit Diaminen (wie Benzidin) und Natriumacetat in Nitrobenzol: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 215182; *C.* **1909** II, 1781.

Bariumsalz. Sehr schwer löslich (LIE., BI., *B.* **13**, 49).

Äthylester $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *Darst.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Alkohol (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* **17**, 890). — Nadeln. F: 147°. Leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{15}H_7O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot COCl$. *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. Anthrachinon-carbonsäure-(2) mit etwas mehr als 1 Tl. PCl_5, destilliert das Phosphoroxychlorid ab, läßt den zerriebenen Rückstand zwecks Zersetzung überschüssiger Phosphorchloride einige Stunden mit Wasser stehen, saugt das Chlorid ab und krystallisiert aus Benzol um (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* **17**, 889). — Nadeln (aus Benzol). F: 147°. Schwerer löslich in Ligroin als in Benzol. Wird durch kaltes Wasser nicht verändert. Auch Natrium, $Hg(CN)_2$ und AgCN sind in Benzol ohne Wirkung.

Amid $C_{15}H_9O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Benzollösung des Chlorids (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* **17**, 890). — Nadeln (aus Eisessig + Benzol). Schmilzt noch nicht bei 280°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_7O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 810) mit verd. Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 210° (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3638). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 280° (H., SCH.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform (H., SCH.). Die alkal. Lösung ist fast farblos (H., SCH.). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt CO_2 ab unter Bildung von 2-Chlor-anthrachinon (H., SCH.). Ist auf gebeizte Baumwolle ohne Einwirkung: HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3638, vgl. HELLER, *B.* **41**, 3639. — Natriumsalz. Fast farblose Nadeln (H., SCH.).

x-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_7O_6N = (O:)_2C_{14}H_6(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von Anthrachinon-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (D: 1,5) (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* **17**, 891). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°.

x.x-Dinitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_6O_8N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von x.x-Dinitro-anthron-(9)-carbonsäure-(2) (S. 776) mit Chromsäure in Eisessig (LIMPRICHT, *A.* **309**, 123). — Hellgelbe Nadeln. F: 315°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

3. ***Phenanthrenchinon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthren-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 706) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (WERNER, NEY, *A.* **321**, 356). — Rotgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: oberhalb 300°.

CO—CO; $-CO_2H$

Nitril, 2-Cyan-phenanthrenchinon $C_{15}H_7O_2N = (O:)_2C_{14}H_7\cdot CN$. *B.* Aus Phenanthren-carbonsäure-(2)-nitril durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (W., N., *A.* **321**, 356). — Rotgelbe goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 290°.

4. ***Phenanthrenchinon-carbonsäure-(3)*** $C_{15}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WERNER, *A.* **321**, 353. — *B.* Bei der Oxydation von Phenanthren-carbonsäure-(3) (Bd. IX, S. 706) mit CrO_3 in Essigsäure (SCHULTZ, *A.* **196**, 14; WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 355). — Rotgelbe Krystalle (aus viel heißem Eisessig).

CO—CO; CO_2H

F: oberhalb 315° (SCH.), oberhalb 310° (W., K.). — Löst sich in Natriumdisulfitlösung [Unterschied von Phenanthren-carbonsäure-(3)] (SCH.).

Amid $C_{15}H_9O_3N = (O:)_2C_{14}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenanthren-carbonsäure-(3)-amid durch Oxydation mittels CrO_3 in Essigsäure (WERNER, KUNZ, *A.* **321**, 354). — Orangerote Nadeln. F: 290°.

Nitril, 3-Cyan-phenanthrenchinon $C_{15}H_7O_2N = (O:)_2C_{14}H_7 \cdot CN$. *B.* Durch Oxydation von Phenanthren-carbonsäure-(3)-nitril in essigsaurer Lösung mit CrO_3 (W., K., *A.* **321**, 353). — Orangefarbene Krystallblättchen (aus Eisessig). F: 282—283°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{10}O_4$.

1. ***6 oder 7-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)***, „Methylanthrachinoncarbonsäure A" von LAVAUX $C_{16}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch ca. 40-stdg. Erhitzen von 15 g 1.6- oder 1.7-Dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 816) mit 250 g Eisessig und 5 g CrO_3 im Wasserbade, neben etwas Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.6 oder 1.7) (S. 918) (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 134). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 276° (unkorr.), 283° (korr.). In 100 g 98%igem Alkohol lösen sich in der Siedehitze 1,95 g, bei 22° 0,28 g. — Liefert bei der Oxydation durch überschüssiges CrO_3 Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.6 oder 1.7), bei der Einw. von Zinkstaub und NH_3 6 oder 7-Methyl-anthracen-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 707), beim Erhitzen mit Natronkalk 2-Methyl-anthrachinon. — $NaC_{16}H_9O_4 + 3H_2O$. — $AgC_{16}H_9O_4 + 2H_2O$.

2. ***6-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(2)***, „Methylanthrachinoncarbonsäure B" von LAVAUX $C_{16}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von 20 g 2.6-Dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 815) mit 15 g CrO_3 und 500 g Eisessig, neben Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.6) (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 139; vgl. SEER, *M.* **32**, 153). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 340° (korr.) (L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (L.). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.6), bei der Reduktion mit Zink und NH_3 6-Methyl-anthracen-carbonsäure-(2) (L.). — $NaC_{16}H_9O_4 + H_2O$. Gelbes Pulver. Löslich in Wasser (L.).

3. ***α.δ-Dioxo-α.β-[peri-naphthylen]-β-amylen-γ-carbonsäure, β-Oxo-α-[oxo-acenaphthenyliden]-buttersäure, α-[Oxo-acenaphthenyliden]-acetessigsäure*** $C_{16}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

OC—C:C(CO·CH₃)·CO₂H (Formel: Acenaphthengerüst)

Äthylester $C_{18}H_{14}O_4 = C_{10}H_6 \langle {CO \atop C:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5} \rangle$. *B.* Durch Einw. von 9 ccm Acetessigester auf 10 g Acenaphthenchinon in Gegenwart von 25 ccm wäßr. etwa n/6-Kalilauge bei etwa 50° (RECCHI, *G.* **32** II, 365). — Gelbe Krystalle (aus siedendem Benzin). F: 150°.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{12}O_4$.

1. ***[1.3-Dioxo-2-phenyl-hydrindyl-(2)]-essigsäure, [α.γ-Diketo-β-phenyl-β-hydrindyl]-essigsäure*** $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C<{C_6H_5 \atop CH_2 \cdot CO_2H}$.

Äthylester $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_9H_4(:O)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 2,2 g der Natriumverbindung des α.γ-Diketo-β-phenyl-hydrindens (Bd. VII, S. 808) mit 2,5 g Chloressigsäureäthylester (NATHANSON, *B.* **26**, 2579). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°.

2. ***2.4-Dimethyl-anthrachinon-carbonsäure-(1)*** oder ***1.4-Dimethyl-anthrachinon-carbonsäure-(2)*** oder ***1.2-Dimethyl-anthrachinon-carbonsäure-(4)*** $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[2.4.5-Trimethyl-benzoyl]-benzoesäure (S. 770) mit rauchender Schwefelsäure (GRESLY, *A.* **234**, 241). — Nadeln. F: 239—240°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in warmem Alkohol und Benzol.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. ***[1.3-Dioxo-5-methyl-2-phenyl-hydrindyl-(2)]-essigsäure, [1.3-Diketo-5-methyl-2-phenyl-hydrindyl-(2)]-essigsäure*** $C_{18}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3<{CO \atop CO}>C<{C_6H_5 \atop CH_2 \cdot CO_2H}$.

Äthylester $C_{20}H_{18}O_4 = (CH_3)(C_6H_5)C_9H_3(:O)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.3-Dioxo-5-methyl-2-phenyl-hydrinden (Bd. VII, S. 813), Chloressigsäureäthylester und Natriumäthylat (BLANK, *B.* **29**, 2378). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 95—96°.

2. ***[1.3-Dioxo-2-m-tolyl-hydrindyl-(2)]-essigsäure, [α.γ-Diketo-β-m-tolyl-β-hydrindyl]-essigsäure*** $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{C_6H_4 \cdot CH_3}_{CH_2 \cdot CO_2H}$.

Äthylester $C_{20}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_9H_4(O:)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen der Natriumverbindung des α.γ-Diketo-β-m-tolyl-hydrindens (Bd. VII, S. 814) mit Chloressigsäureäthylester und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (BRAUN, *B.* **28**, 1391). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 116—118°.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_4$.

1. ***β-Phenyl-γ-acetyl-γ-benzoyl-crotonsäure*** $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$.

δ-Imino-β.δ-diphenyl-γ-acetyl-α-butylen-α-carbonsäure bezw. **δ-Amino-β.δ-diphenyl-γ-acetyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure** $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Das Silbersalz entsteht bei sukzessiver Einwirkung von Ammoniak und von $AgNO_3$ auf das (aus Benzoylaceton, Phenylpropiolsäureäthylester und Natriumäthylat erhältliche) α-Pyron-Derivat $C_6H_5 \cdot C{<}^{CH \text{———} CO}_{C(CO \cdot CH_3):C(C_6H_5)}{>}O$ oder $C_6H_5 \cdot C{<}^{CH \text{———} CO}_{C(CO \cdot C_6H_5):C(CH_3)}{>}O$ (Syst. No. 2485) (RUHEMANN, *Soc.* **75**, 416). — $AgC_{19}H_{16}O_3N$.

Äthylester $C_{21}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der δ-Imino-β.δ-diphenyl-γ-acetyl-α-butylen-α-carbonsäure und Äthyljodid (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 781). — Gelbe Platten. F: 161—162°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum auf 300° 6-Oxy-2.4-diphenyl-3-acetyl-pyridin (Syst. No. 3239).

2. ***2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{19}H_{16}O_4 = {}^{C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CH(C_6H_5)}_{OC \text{———} CH_2}{>}CH \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Monosemicarbazon $C_{20}H_{19}O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_5H_5(C_6H_5)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ oder $O:C_5H_5(C_6H_5)[C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5] \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Semicarbazon des 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylesters (S. 839) beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (STOBBE, WERDERMANN, *A.* **326**, 378). — Krystalle (aus viel Alkohol). F: 236—237° (Zers.). Äußerst schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, etwas leichter in Eisessig. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_{20}H_{18}O_4N_3$. Bräunt sich bald am Licht.

Methylester $C_{20}H_{18}O_4 = C_5H_5O(C_6H_5)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$.

Der ungelöste Ester ist ein wahres Diketon (STOBBE, WERDERMANN, *A.* **326**, 351); er wird durch wäßr. Lösungen von Alkalien, Alkalicarbonaten, Ammoniak, organische Basen und Natriumäthylat besonders bei Gegenwart von Alkohol enolisiert unter Bildung gelber Ketoenolsalze von der Konstitution ${}^{C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH(C_6H_5)}_{RO \cdot C \text{——} CH_2}{>}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (ST., W., *A.* **326**, 362). Über den Einfluß verschiedener Elektrolyte in alkoh. Lösung, den Einfluß verschiedener Lösungsmittel und der Temperatur der Lösungen auf die Geschwindigkeit der Enolisierung s. ST., W., *A.* **326**, 353, 356, 357.

B. Bei der Einw. von Natriummethylat auf γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäuredimethylester (S. 887) in Äther unter Kühlung (ST., FISCHER, *A.* **314**, 142). — *Darst.* Man schüttet eine äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäuredimethylester unter sorgfältiger Kühlung im Eis-Kochsalz-Gemisch auf 1 Mol.-Gew. festes Natriummethylat, verdünnt nach 5—6-stdg. Stehen das Reaktionsprodukt mit viel Äther und gießt in angesäuertes Wasser; man wäscht die äther. Lösung durch rasches Ausschütteln mit verd. Sodalösung, dann mit Wasser, hebt ab, filtriert und läßt verdunsten (ST., W., *A.* **326**, 349). — Nadeln (aus hochsiedendem Petroläther oder Alkohol). F: 115—116° (ST., F.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Äther und niedrig siedendem Petroläther (ST., F.). Zeigt keine anomale Absorption für schnelle elektrische Schwingungen (ST., W., *A.* **326**, 351). Die heiß bereitete Lösung in Alkohol oder Äther gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung; die kalt bereiteten Lösungen gehen diese Reaktion erst nach längerer Zeit (ST., *A.* **314**, 122; ST.,

W., *A.* **326**, 351). Bei der Spaltung mit Alkalien oder mit Säuren wird γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure gebildet (St., F., *A.* **314**, 146; St., W., *A.* **326**, 350). — $Cu(C_{20}H_{17}O_4)_2$. *B.* Aus dem Ester und Kupferacetat in alkoh. Lösung (St., W., *A.* **326**, 366). Hellgrünes, in fast allen organischen Flüssigkeiten schwer lösliches Salz. 100 ccm Alkohol lösen 0,0084 g Salz. Eignet sich zur quantitativen Abscheidung des Esters. Geht auf Zusatz von alkoh. $FeCl_3$-Lösung in das violette Eisensalz über.

Monoxim des Methylesters $C_{20}H_{16}O_4N = HO\cdot N:C_5H_5(C_6H_5)(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $O:C_5H_5(C_6H_5)[C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester in alkoh. Lösung mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Sodalösung (Stobbe, Werdermann, *A.* **326**, 371). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185. Löst sich sehr langsam in kalter wäßr. Natronlauge. Beim Versetzen der alkoh. Lösung mit Natronlauge, Natriumäthylat, Ammoniak, Piperidin usw. entstehen gelbgrüne Salze. Die kalte gesättigte alkoh. Lösung des Oxims gibt mit einigen Tropfen wäßr. $FeCl_3$-Lösung nach wenigen Sekunden hellgrüne Färbung, die allmählich in Dunkelgrün übergeht; auf Zusatz von Natriumäthylat schlägt die Farbe in Kirschrot um. Versetzt man die Lösung des Oxims in verd. Natriumäthylatlösung mit wäßr. $FeCl_3$-Lösung, so tritt sofort die kirschrote Färbung ein; auf Zusatz von Essigsäure geht sie in Grün über.

Monosemicarbazon des Methylesters $C_{21}H_{21}O_4N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_5H_5(C_6H_5)(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $O:C_5H_5(C_6H_5)[C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf den Methylester (Stobbe, Fischer, *A.* **314**, 145). — Sternförmig verwachsene Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (St., Werdermann, *A.* **326**, 376). Sehr wenig löslich in 90%igem Alkohol (St., F.). Die gesättigte alkoh. Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge, Natriumäthylat oder Piperidin sofort gelb und auf Zugabe von $FeCl_3$ hellgrün, bald aber dunkelgrün gefärbt (St., W.). — Liefert bei sechsstündigem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure, beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Natronlauge das Monosemicarbazon der 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) (S. 838) (St., W.).

6. **β.ζ-Dioxo-δ.ϑ-diphenyl-η-octen-γ-carbonsäure** $C_{21}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Das früher unter dieser Formel beschriebene Acetessigester-Dibenzalaceton ist als 2-Phenyl-4-styryl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot(HO)C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2\text{———}CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, S. 978, eingeordnet.

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_4$.

1. ***Phenyl-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-essigsäure, 4-[Phenyl-carboxy-methyl]-naphthochinon-(1.2)*** bezw. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-carboxy-methid]-(4)*** $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}C[CH(C_6H_5)\cdot CO_2H]:CH\\ CO\text{————}CO\end{matrix}$ bezw.
$C_6H_4<\begin{matrix}C[:C(C_6H_5)\cdot CO_2H]\cdot CH\\ CO\text{————}C\cdot OH\end{matrix}$ s. S. 978.

2. ***Phenyl-[1.4-dioxo-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-essigsäure, 2-[Phenyl-carboxy-methyl]-naphthochinon-(1.4)*** $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H\\ CO\cdot CH\end{matrix}$.

Phenyl-[3-chlor-1.4-dioxo-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-acetonitril, 3-Chlor-2-[phenyl-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.4), 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-[benzyl-cyanid]-(2) $C_{18}H_{10}O_2NCl = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN\\ CO\cdot CCl\end{matrix}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) und Natrium-benzylcyanid in Alkohol (Michel, *B.* **33**, 2403). — Gelbliche Säulchen (aus viel Alkohol). F: 184°.

3. ***Phenanthroxylenacetessigsäure*** $C_{18}H_{12}O_4$ = C_6H_4—CO / C_6H_4—C:C(CO·CH$_3$)·CO$_2$H. (Phenanthrenring-Formel)

Äthylester $C_{20}H_{16}O_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_4\cdot CO\\ C_6H_4\cdot C{:}C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 100 g gepulvertem Phenanthrachinon mit 90 g Acetessigester und 150 ccm Kalilauge (1 Tl. KOH zu 6 Tln. H_2O) (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **43**, 28). Bei kurzem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenanthrenchinon mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester, 2—3 Vol. Alkohol und wenig Piperidin (LACHOWICZ, *M.* **17**, 344). — Nadeln (aus Benzol). F: 184—185,5° (Zers.) (J., ST.), 188° (L.). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (J., ST.). — Wandelt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure und beim Erhitzen mit konz. Ameisensäure im geschlossenen Rohr auf 130° in Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylester $\begin{array}{l}C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\\ C_6H_4\cdot C{=\!=\!=}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$ (S. 981) um (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 3, 6). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Phenanthrenchinon (J., ST.). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure leicht zum 2.3-Diphenylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 784) reduziert (J., ST.; J., K., *Soc.* **59**, 9). Nimmt Brom in Eisessiglösung auf unter Bildung einer in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung (J., ST.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° wird eine bei 168° unter Zersetzung schmelzende Verbindung $C_{40}H_{38}O_5N_4$ (?) gebildet (J., K., *Soc.* **59**, 25). Durch Einw. von methylalkoholischem Kali wird die Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ (F: 259°) (s. u.) gebildet (J., K., *Soc.* **59**, 24). Mit alkoh. Salzsäure entsteht die Verbindung $C_{20}H_{15}O_3Cl$ (s. u.) (J., K., *Soc.* **59**, 22). Beim Kochen mit absol. Alkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure bildet sich die Verbindung $C_{22}H_{20}O_4$ (s. u.) (J., K., *Soc.* **59**, 18). Erhitzt man 1 Tl. des Esters mit 2,5 Tln. konz. Schwefelsäure + 3 Tln. absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100°, so bildet sich neben der Verbindung $C_{22}H_{20}O_4$ eine Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ (F: 276—277°) (s. u.) (J., K., *Soc.* **59**, 22). Beim Erhitzen mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 130—140° entsteht die Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ (s. u.), das Acetylderivat des Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylesters (S. 982) und die Verbindung $C_{44}H_{34}O_9$ (S. 841) (J., K., *Soc.* **59**, 14).

Verbindung $C_{20}H_{15}O_3Cl$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von Phenanthroxylenacetessigsäureäthylester mit alkoh. Salzsäure (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 22). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in heißem Benzol. — Verdünntes alkoh. Ammoniak zerlegt die Verbindung schon in der Kälte unter Bildung einer krystallinischen Verbindung $C_{40}H_{31}O_6N$, die bei 267° unter Zersetzung schmilzt.

Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ vom Schmelzpunkt 259° [vielleicht identisch mit der Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ vom Schmelzpunkt 276—277° (s. u.)]. *B.* Durch Einw. von methylalkoholischem Kali auf Phenanthroxylenacetessigsäureäthylester (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 24). — Mikroskopische Nadeln (aus heißem Phenol durch siedenden Alkohol). F: 259° (Zers.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln von niedrigem Siedepunkt.

Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ vom Schmelzpunkt 276—277° [vielleicht identisch mit der Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$ vom Schmelzpunkt 259° (s. o.)]. *B.* Neben der Verbindung $C_{22}H_{20}O_4$ (s. u.) beim Erhitzen von 1 Tl. Phenanthroxylenacetessigsäureäthylester mit 2,5 Tln. konz. Schwefelsäure und 3 Tln. absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 22). — Sechsseitige Platten (aus siedendem Phenol durch siedenden Alkohol). F: 276° bis 277° (Zers.). Unlöslich in Alkohol.

Verbindung $C_{22}H_{20}O_4$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen einer Lösung von 5 g Phenanthroxylenacetessigsäureäthylester in absol. Alkohol mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure; man läßt über Nacht stehen und fällt dann die filtrierte Lösung mit Wasser (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 18). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). F: 143—144°. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht eine Säure $C_{20}H_{18}O_5$ (s. u.) (J., K., *Soc.* **59**, 20). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol bei 100° eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_3N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C_{22}H_{20}O_3$, die gegen 220° unter Zersetzung schmilzt und sich nicht in Benzol löst (J., K., *Soc.* **59**, 20).

Dicarbonsäure $C_{20}H_{18}O_5$ = $C_{18}H_{16}O(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{22}H_{20}O_4$ (s. o.) mit wäßr. Kalilauge (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 20). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 203° unter Zersetzung. — $Ag_2C_{20}H_{16}O_5 + H_2O$. Niederschlag.

Dimethylester der Dicarbonsäure $C_{20}H_{18}O_5$ (s. o.), $C_{22}H_{22}O_5$ = $C_{18}H_{16}O(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Säure $C_{20}H_{18}O_5$ (s. o.) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 21). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 125°.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$. *B.* Entsteht neben dem Acetylderivat des Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylesters (S. 982) und der Verbindung $C_{44}H_{34}O_9$ (S. 841) beim Erhitzen

von Phenanthroxylenacetessigsäureäthylester mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 130—140°; beim Erkalten scheidet sich nur die Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ aus (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 14). Dieselbe entsteht auch in kleiner Menge beim Kochen des Phenanthroxylenacetessigsäureäthylesters mit verd. Schwefelsäure (J., K., *Soc.* **59**, 6, 15). — Krystalle (aus Phenol durch Alkohol). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln von niedrigem Siedepunkt, löslich in Phenol und Äthylbenzoat. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 285°.

Verbindung $C_{44}H_{34}O_9$. *B.* siehe bei der vorangehenden Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$; man fällt das essigsaure Filtrat von der Darstellung der Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Benzol, wobei die Verbindung $C_{44}H_{34}O_9$ ungelöst bleibt (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 16). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 227°.

2. 2.4-Diphenyl-3-äthylon-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)
$C_{21}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C \begin{cases} CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \text{———————} CO \end{cases} CH \cdot CO_2H.$

Äthylester $C_{23}H_{22}O_4 = O:C_6H_4(C_6H_5)_2(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von trocknem HCl in die absol.-alkoh. Suspension von Acetessigester-Benzalbenzoylaceton (S. 890) (KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2135). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°.

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_4$.

1. Bis-[3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-essigsäure, Diindonylessigsäure
$C_{20}H_{12}O_4 = C_6H_4 \begin{cases} CO \\ C \end{cases} CH \quad CH(CO_2H) \text{——} HC \begin{cases} CO \\ C \end{cases} C_6H_4$. *B.* Man versetzt in Alkohol gelöstes Bromindon (Bd. VII, S. 384) mit Malonester, gibt Natriumäthylat hinzu und zerlegt das durch Einschütten der erstarrten Reaktionsmasse in Wasser abgeschiedene Natriumsalz mit Eisessig (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2429). Aus Dichlorindon (Bd. VII, S. 384) durch Kochen mit 2 Mol.-Gew. Malonester und etwas mehr als 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2420; vgl. ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 150; SCH., *B.* **33**, 2430). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 192° (SCH.), 193—194° (L., W.), 194° (R., H.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol (SCH.). — $NaC_{20}H_{11}O_4$. Orangefarbener Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (SCH.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{21}H_{14}O_4$.

1. ***2.3-Dibenzoyl-benzoesäure*** $C_{21}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 5—6-stdg. Erwärmen des Anhydrids der Hemimellitsäure (Syst. No. 2620) mit Benzol + $AlCl_3$ (GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 233). — Krystalle (aus Eisessig). F: 208°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bei der Destillation entsteht 3.3-Diphenyl-phthalid $C_6H_4 \begin{cases} C(C_6H_5)_2 \\ CO \end{cases} O$ (Syst. No. 2471).

2. ***2.6-Dibenzoyl-benzoesäure*** $C_{21}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 2.3-Dibenzoyl-benzoesäure (s. o.) bei kurzem Erwärmen des Anhydrids der Hemimellitsäure (Syst. No. 2620) mit Benzol + $AlCl_3$ (GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 235). — Krystallinisch. F: ca. 100°.

3. ***x-[4-Benzoyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Benzoyl-benzophenon-carbonsäure-(x)*** $C_{21}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

x-[4-(3-Nitro-benzoyl)-benzoyl]-benzoesäure, 4'-[3-Nitro-benzoyl]-benzophenon-carbonsäure-(x) $C_{21}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von CrO_3 in die heiße eisessigsaure Lösung von 1-[3-Nitro-benzoyl]-4-toluyl-benzol (Bd. VII, S. 830) (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 320). — Nadeln (aus Alkohol). F: 276°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, leichter in Eisessig. — $NaC_{21}H_{12}O_6N + 3H_2O$. Schuppen.

x-[4-(4-Nitro-benzoyl)-benzoyl]-benzoesäure, 4'-[4-Nitro-benzoyl]-benzophenon-carbonsäure-(x) $C_{21}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Analog dem 3-Nitroderivat (s. o.) (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* **286**, 332). — Blättchen (aus Eisessig). F: 306—308°. Schwer löslich in Alkohol.

3. **α.γ-Dioxo-α.β.γ-triphenyl-propan-β-carbonsäure, β.β'-Dioxo-α.β.β'-triphenyl-isobuttersäure, Phenyl-dibenzoyl-essigsäure** $C_{22}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer heißen Eisessiglösung von Anhydrodibenzilacetessigsäureäthylester $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \text{———} O \text{———} CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{matrix}$ (?) (Syst. No. 2621) mit CrO_3 (JAPP, LANDER, *Soc.* **69**, 741). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). Schmilzt bei 200°, dabei in CO_2 und Phenyldibenzoylmethan zerfallend. — $AgC_{22}H_{15}O_4$. Niederschlag.

4. **Oxo-carbonsäuren** $C_{23}H_{18}O_4$.

1. ***3.5-Dimethyl-2.4-dibenzoyl-benzoesäure, 2.4-Dibenzoyl-mesitylensäure***[1] $C_{23}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Oxydation von eso-Dibenzoyl-mesitylen (Bd. VII, S. 831) mit verd. Salpetersäure, deren Siedepunkt durch Zusatz von Salpeter erhöht ist, neben kleineren Mengen 2.6-Dibenzoylmesitylensäure (s. u.), 2.4- und 4.6-Dibenzoyl-uvitinsäure (S. 922) und Dibenzoyl-trimesinsäure (S. 936) (MILLS, EASTERFIELD, *Soc.* **81**, 1316). — Krystallinisches Pulver. F: 174—175°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, CS_2, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung entstehen 2.4- und 4.6-Dibenzoyluvitinsäure. — $NaC_{23}H_{17}O_4$. Nadeln (aus Wasser).

Methylester $C_{24}H_{20}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung der 2.4-Dibenzoyl-mesitylensäure (M., E., *Soc.* **81**, 1317). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in kaltem Äthylalkohol, Methylalkohol und Ligroin.

2. ***3.5-Dimethyl-2.6-dibenzoyl-benzoesäure, 2.6-Dibenzoyl-mesitylensäure***[1] $C_{23}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. bei 2.4-Dibenzoyl-mesitylensäure. — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 221—222°; ziemlich löslich in Äther (M., E., *Soc.* **81**, 1318). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Sodalösung entsteht 2.4-Dibenzoyluvitinsäure (M., E.).

5. **β.ζ-Dioxo-δ.ε.ζ-triphenyl-hexan-γ-carbonsäure, β.γ-Diphenyl-α-acetyl-γ-benzoyl-buttersäure** $C_{25}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester (öliger Desoxybenzoin-Benzalacetessigester) $C_{27}H_{26}O_4 = C_{24}H_{21}O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man zu einer Lösung von 3,9 g Desoxybenzoin und 4,4 g Benzalacetessigester (S. 731) in 9 ccm Alkohol eine Lösung von 0,4 g Natrium in 15 ccm Alkohol fügt; man filtriert nach einer Stunde ab und zerlegt das Salz durch kalte verd. Schwefelsäure (RABE, *A.* **360**, 272). — Gelbliches Öl. Gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung. — Lagert sich beim Stehen langsam, bei Gegenwart von Alkohol schnell in 2.3.4-Triphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (fester Desoxybenzoin-Benzalacetessigester, S. 984) um. — $NaC_{27}H_{25}O_4$.

m) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-30}O_4$.

2-[2-Carboxy-benzoyl]-fluorenon, 2-[Fluorenon-carboyl-(2)]-benzoesäure[2] $C_{21}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2-[2-Carboxy-benzoyl]-fluoren (S. 788) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1169). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 248—250° (unkorr.). Schwer löslich in Methylalkohol. — Gibt mit Acetanhydrid eine bei 178—179° schmelzende Acetylverbindung. — $AgC_{21}H_{11}O_4$.

[Formel: Fluorenon-Gerüst (CO) mit $\cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$]

2-[Fluorenon-carboyl-(2)]-benzoesäure-methylester $C_{22}H_{14}O_4 = O:C_{13}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1236; EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 69. — *B.* Aus dem Silbersalz der 2-[Fluorenon-carboyl-(2)]-benzoesäure und CH_3I (GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ, *M.* **25**, 1170). Aus 2-[Fluorenon-carboyl-(2)]-benzoesäure, Methyl-

[1] Bezifferung der Mesitylensäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

[2] Zur Bezeichnung „carboyl" vgl. E. FISCHER, *B.* **46**, 2390 Anm.

alkohol und konz. Schwefelsäure (G., L.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 160—162°. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (G., L.).

Pseudomethylester der 2-[Fluorenon-carboyl-(2)]-benzoesäure, 3-Methoxy-3-[fluorenonyl-(2)]-phthalid $C_{22}H_{14}O_4$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 2541.

C_6H_4—CO—C_6H_3—C(O·CH_3)<$^{C_6H_4}_{O}$>CO

n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$.

Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{12}O_4$.

1. ***Isophthalaconcarbonsäure*** $C_{22}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester (s. u.) durch viel konz. Schwefelsäure (ERRERA, *G.* **38** II, 593). — Gelbbraune Kryställchen (aus Xylol oder Essigsäure). F: ca. 370° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

CH₃; OC, CO; HO_2C

Isophthalaconcarbonsäureäthylester $C_{24}H_{16}O_4 = (O:)_2C_{21}H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man schmilzt Phthalaconcarbonsäure (s. u.) mit KOH im Ölbade bei nicht über 250° und erhitzt das erhaltene Produkt drei Stunden mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade; die Silbersalze der entstandenen Säuren (Phthalaconcarbonsäure und Isophthalaconcarbonsäure) behandelt man mit C_2H_5I und trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol und Xylol (E., *G.* **38** II, 591). Neben Phthalaconcarbonsäureäthylester (s. u.) und Phthalaconisocarbonsäureäthylester (S. 844), durch etwa 1-stdg. Erhitzen von 1-Methyl-3.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-benzol-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 988) in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Behandlung der Silbersalze der entstandenen Säuren mit C_2H_5I (E., *G.* **37** II, 634; **38** II, 588, 593). — Goldgelbe Nädelchen (aus Essigsäure oder Xylol). F: 316° (korr.); sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Essigsäure und in siedendem Xylol (E., *G.* **38** II, 591). — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 170—175° Isophthalacencarbonsäure (Bd. IX, S. 720) und Isophthalacen (Bd. V, S. 729) (E., *G.* **38** II, 594).

2. ***Phthalaconcarbonsäure*** $C_{22}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ERRERA, *G.* **37** II, 625. — *B.* Der entsprechende Äthylester entsteht neben Tri-o-benzoylen-benzol (Bd. VII, S. 881) bei 2—3-stdg. Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Acetessigester und Natriumacetat auf 130—150° (GABRIEL, *B.* **17**, 1389; ERRERA, *G.* **37** II, 627); man verseift den Äthylester durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (G.). — Gelbe Nadeln. F: 280—281,5° (G.). Mäßig löslich in heißem Alkohol und noch weniger in heißem Eisessig (G.). — Wird von Zinkstaub und Natronlauge zu Hydrophthalaconcarbonsäure (S. 456) reduziert (G.). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem Dioxim (s. u.) (G.). Der Äthylester zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 170—175° in C_2H_5I, CO_2 und Phthalacen (Bd. V, S. 729) (G.). Phthalaconcarbonsäure liefert bei der trocknen Destillation, am besten in Gegenwart von Zinkpulver, Phthalacon (Bd. VII, S. 837) (E., *G.* **37** II, 628). Durch Schmelzen mit Kali bei 250° und Einw. von konz. Schwefelsäure im Wasserbad auf das Reaktionsprodukt werden neben zurückgebildeter Phthalaconcarbonsäure Isophthalaconcarbonsäure (s. o.), Isophthalacon (Bd. VII, S. 837) und anscheinend Phthalacon (Bd. VII, S. 837) gebildet (E., *G.* **38** II, 591, 597). Beim Schmelzen mit Kali bei 300° entsteht 1-Methyl-3.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-benzol-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 988) (E., *G.* **37** II, 628). — $NaC_{22}H_{11}O_4 + H_2O$ (bei 110°). Goldgelbe Nadeln (G.). — $KC_{22}H_{11}O_4 + H_2O$ (bei 110°). Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (G.).

CH₃; OC, CO_2H; OC

Dioxim $C_{22}H_{14}O_4N_2 = (HO\cdot N:)_2C_{21}H_{11}\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Phthalaconcarbonsäure und $^1/_2$ Tl. salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung auf 180° (GABRIEL, *B.* **17**, 1395). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Aufschäumen bei 272—273°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Eisessig. Wird aus der Lösung in Natronlauge durch überschüssiges Alkali nicht gefällt.

Äthylester $C_{24}H_{16}O_4 = (O:)_2C_{21}H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei Phthalaconcarbonsäure (s. o.) und bei Isophthalaconcarbonsäureäthylester (s. o.). — Gelbe Nadeln. F: 209—211° (GABRIEL, *B.* **17**, 1389).

Dioxim des Äthylesters $C_{24}H_{18}O_4N_2 = (HO\cdot N:)_2C_{21}H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phthalaconcarbonsäureäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bei 180° (GABRIEL,

B. 17, 1393). — Gelbe Nadeln. F: 263—264°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Gibt beim Einkochen mit Natronlauge ein braunrotes Öl, das sich auf Wasserzusatz löst; Säuren fällen aus der Lösung das Dioxim des Esters unverändert.

Dinitrophthalaconcarbonsäure-äthylester $C_{24}H_{14}O_8N_2 = (O:)_2C_{21}H_9(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Phthalaconcarbonsäureäthylester in 20 Tle. Salpetersäure (D: 1,5) (GABRIEL, *B.* 17, 1389). — Bräunlichgelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Wenig löslich in siedendem Eisessig.

3. ***Phthalaconisocarbonsäure*** $C_{22}H_{12}O_4$ = [Strukturformel: OC, CH_3, CO_2H, CO].

Äthylester $C_{24}H_{16}O_4 = (O:)_2C_{21}H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei Isophthalaconcarbonsäureäthylester (S. 843). — Goldgelbe Kryställchen (aus Xylol). F: 329—330° (korr.); schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (ERRERA, *G.* **38** II, 594).

o) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-34}O_4$.

Picenchinoncarbonsäure $C_{23}H_{12}O_4 = C_{10}H_6\langle {CO \cdot CO} \rangle C_{10}H_5 \cdot CO_2H$. *B.* Man gießt ein Gemisch aus 10 Tln. Picen (Bd. V, S. 735) und 200 Tln. konz. Schwefelsäure in die Lösung von 25 Tln. $K_2Cr_2O_7$ in 700 Tln. Wasser und kocht 10—12 Stdn. unter allmählichem Zusatz von weiteren 25 Tln. $K_2Cr_2O_7$ (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* **284**, 77). — Rotes Krystallpulver (aus Eisessig). Bräunt sich gegen 250° und zersetzt sich gegen 360°. Sehr schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig dunkelviolett, die Lösung in Alkalien tiefrot. — Mit alkal. Permanganatlösung entsteht Phthalsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 175° entsteht Picencarbonsäure (Dihydropicencarbonsäure, Bd. IX, S. 721). Beim Erhitzen des Silbersalzes entsteht Picenchinon (Bd. VII, S. 839). Bei der Destillation mit Zinkstaub oder Zinkstaub und $Ca(OH)_2$ im Vakuum entsteht Picen. Bei der Destillation mit PbO im Vakuum werden Picen, Picenhydrid (?) $C_{22}H_{28}$ (?) (Bd. V, S. 654) und Picylenketon (Bd. VII, S. 542) gebildet. — $AgC_{23}H_{11}O_4$. Dunkelroter amorpher Niederschlag.

p) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_4$.

Oxo-carbonsäuren $C_{27}H_{14}O_4$.

1. ***2-[3.2; 5.6-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure*** $C_{27}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ERRERA, VACCARINO, *G.* **39** I, 1, 4. — *B.* Als Hauptprodukt neben 2-[3.2; 5.4-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure (S. 845) beim Erwärmen von symm. Benzol-tri-o-benzoesäure (Bd. IX, S. 989) mit viel konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ERRERA, *G.* **37** II, 621; E., V.). — Goldgelbe Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol (aus Alkohol) (E.). Wird bei 150° alkoholfrei (E.). F: 362° (korr.) (E., V.). Schwer löslich in Alkohol (E.). In Alkalien mit gelbbrauner Farbe löslich (E.). — Liefert bei längerem Erhitzen in viel konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Umlagerung Tri-o-benzoylen-benzol (Bd. VII, S. 881) (E.; E., V.). — $NaC_{27}H_{13}O_4 + H_2O$. Gelbe Blättchen (aus siedendem Wasser). Schwer löslich (E., V., *G.* **39** I, 5).

[Strukturformel: CO_2H, OC, CO]

Methylester $C_{28}H_{16}O_4 = (O:)_2C_{26}H_{13} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-[3.2; 5.6-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure mit Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (E., V., *G.* **39** I, 5). — Goldgelbe Blättchen. F: 336—337° (korr.). Schwer löslich in Methylalkohol.

Äthylester $C_{29}H_{18}O_4 = (O:)_2C_{26}H_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-[3.2; 5.6-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure durch Behandeln mit C_2H_5I (E., *G.* **37** II, 622). Durch Kochen von 2-[3.2; 5.6-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure mit absol. Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (E., V., *G.* **39** I, 5). — Goldgelbe Nadeln. F: 260° (korr.) (E., V.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol, leichter in Xylol (E.).

Trinitro-[2-(3.2; 5.6-dibenzoylen-phenyl)-benzoesäure] $C_{27}H_{11}O_{10}N_3 = (O:)_2C_{26}H_{10}(NO_2)_3 \cdot CO_2H$. *B.* Beim vorsichtigen Eintragen von 2-[3.2; 5.6-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure in die zehnfache Menge Salpetersäure (D: 1,48) (E., V., *G.* **39** I, 6). — Gelbe Nadeln oder ziegelrote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: ca. 429°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leicht in warmem Nitrobenzol. Löslich in verd. Kalilauge.

2. ***2-[3.2; 5.4-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure*** $C_{27}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ERRERA, VACCARINO, *G.* **39** I, 1, 6. — *B.* s. bei 2-[3.2; 5.6-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure (S. 844). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 335—336° (korr.) (E., V.). — Liefert bei längerem Erhitzen in konz. Schwefelsäure Tri-o-benzoylenbenzol (Bd. VII, S. 881) (E., V.). — $NaC_{27}H_{13}O_4 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln (E., V.).

[Strukturformel: CO_2H, OC, OC]

Methylester $C_{28}H_{16}O_4 = (O:)_2C_{26}H_{13} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-[3.2; 5.4-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure mit Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (E., V., *G.* **39** I, 8). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 248—249° (korr.).

Äthylester $C_{29}H_{18}O_4 = (O:)_2C_{26}H_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-[3.2; 5.4-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure durch Behandeln mit C_2H_5I (E., V., *G.* **39** I, 8). Aus der freien 2-[3.2; 5.4-Dibenzoylen-phenyl]-benzoesäure durch Kochen mit absol. Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (E., V.). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 226° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol.

3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_8O_5$.

1. ***Cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_8O_5 = H_2C\langle\begin{matrix} CO \cdot CH \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_5 = O:C_5H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 575. — *B.* Man behandelt 137 g Butan-α.β.δ-tricarbonsäure-triäthylester (Bd. II, S. 820) in Benzol mit 23 g feinverteiltem Natrium und zerlegt die entstandene Natriumverbindung nach Lösung des Metalls mit verd. Salzsäure und Eis (KAY, P., *Soc.* **89**, 1645). — Farbloses, blau fluorescierendes Öl. Kp_{18}: 166° (K., P.). — Liefert beim Verseifen mit verd. Mineralsäure Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 599) (K., P.). Die Natriumverbindung gibt mit Methyljodid 1-Methyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (H., P., *Soc.* **93**, 579).

2. ***Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_8O_5 = OC\langle\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben den beiden stereoisomeren Butan-α.β.γ.δ-tetracarbonsäuren (Bd. II, S. 863) beim Versetzen einer heißen Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (dargestellt aus 1 Tl. Natrium und 15 Tln. Alkohol) mit 1 Mol.-Gew. auf 100° erwärmtem Aconitsäuretriäthylester; man erwärmt 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade, destilliert den Alkohol ab und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser; das ausgeschiedene Öl verseift man mit $1^1/_2$ Vol. Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure, 1 Vol. Wasser) (AUWERS, *B.* **26**, 370; vgl. AU., JACOB, *B.* **27**, 1115). — Krystalle (aus Wasser). F: 189°; mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Äther, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol (AU.). — Siedet unter 30—40 mm Druck bei 230—260°, dabei zum Teil in eine bei 140° schmelzende Säure übergehend (AU.). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit Salpetersäure (D: 1,2) erhält man Oxalsäure (AU.). — $Ag_2C_7H_6O_5$. Niederschlag (AU.).

Dimethylester $C_9H_{12}O_5 = O:C_5H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.2) mit HCl (AUWERS, *B.* **26**, 375). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63—64°. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Ligroin.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_5 = O:C_5H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem Dimethylester (s. o.). — Bleibt bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (AUWERS, *B.* **26**, 375).

Oxim des Diäthylesters $C_{11}H_{17}O_5N = HO \cdot N:C_5H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester und Hydroxylamin in alkoh. Lösung (AUWERS, *B.* **26**, 375). — Nadeln (aus 60—70%igem

Alkohol). F: 74°. Sehr wenig löslich in CS_2 und Ligroin, schwer in kaltem Wasser, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

3. ***Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_8O_5 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CO_2H) \\ | \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \rangle CO$.

Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-äthylester-(3)-nitril-(1), 1-Cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_9H_{11}O_3N = O:C_5H_6(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Imino-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-äthylester-(3)-nitril-(1) (s. u.) beim Auflösen in konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 700). — Farbloses Öl. Kp_{18}: 172—174°. Zersetzt sich beim Destillieren. Löst sich in Na_2CO_3. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung tief violett. — Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure entstehen 1-Cyan-cyclopentanon-(2) (S. 599) und Cyclopentanon. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Adipinsäure. Wird das in Alkohol suspendierte Kaliumsalz mit Methyljodid erhitzt, so entsteht 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-äthylester-(3)-nitril-(1) (S. 848) neben etwas (nicht isoliertem) O-Methylderivat, bei der analogen Einw. von Äthyljodid auf das Kaliumsalz entsteht ein nicht trennbares Gemisch von C-Äthyl- und O-Äthylderivat. — $KC_9H_{10}O_3N$. Nadeln (aus Methylalkohol). Schwer löslich in Alkohol, unzersetzt löslich in Wasser. — $AgC_9H_{10}O_3N$. Weißer krystallinischer Niederschlag.

2-Imino-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-äthylester-(3)-nitril-(1), 2-Imino-1-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(3)-äthylester $C_9H_{12}O_2N_2 = HN:C_5H_6(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 686. — *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Äthylendibromid mit Natriumcyanessigsäureäthylester in Alkohol auf dem Wasserbade, neben $\alpha.\alpha'$-Dicyan-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 862) und 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. IX, S. 722) (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* **75**, 928; BEST, TH., *Soc.* **95**, 696; vgl. BARTHE, *Bl.* [3] **35**, 41). Aus $\alpha.\alpha'$-Dicyan-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 862) und Natriumcyanessigsäureäthylester in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (BE., TH., *Soc.* **95**, 699). Durch 4-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester und Cyanessigsäureäthylester mit etwas Natriumcyanessigester auf dem Wasserbade (BE., TH., *Soc.* **95**, 697). — Krystalle (aus Alkohol, Benzol oder Wasser). F: 119,5° (C., P.; BE., TH.), 119° (BA.). Kp_{15}: 180° (BE., TH.). Löslich in siedendem Wasser, Petroläther und Alkohol (C., P.), ferner in Aceton, Chloroform, weniger in Äther, schwer löslich in Benzol, CS_2 und Eisessig (BA.), unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther (C., P.). — Suspendiert man 2-Imino-1-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(3)-äthylester in Wasser, macht das Gemisch mit wäßr. Kalilauge stark alkalisch, erwärmt auf 50° bis zur vollständigen Lösung und säuert die Lösung sofort mit Essigsäure an, so scheidet sich unter CO_2-Entwicklung 2-Imino-1-cyan-cyclopentan (S. 599) aus (BE., TH.). Behandelt man 2-Imino-1-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(3)-äthylester mit 1 Mol.-Gew. methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte, dampft den Methylalkohol ab, kocht den Rückstand mit wäßr. Kalilauge bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung und dann die erhaltene Lösung mit 30%iger Schwefelsäure, so erhält man Adipinsäure (C., P.). Läßt man eine Lösung von 2-Imino-1-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(3)-äthylester in konz. Salzsäure 5 Minuten bei Zimmertemperatur stehen und fällt dann mit Wasser, so erhält man 1-Cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (BE., TH.; vgl. BA.).

4. ***β-Oxo-β-[1-carboxy-cyclopropyl-(1)]-propionsäure, α.α-Äthylen-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_7H_8O_5 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} CO_2H \\ CO\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch allmähliches Eintragen eines Gemisches aus 40 g Acetondicarbonsäurediäthylester und 38 g Äthylenbromid in die abgekühlte Lösung von 9 g Natrium in 100 g absol. Alkohol und 10-stdg. Kochen auf dem Wasserbade; dann verjagt man den Alkohol, übergießt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Äther aus; die gewaschene und über $CaCl_2$ entwässerte äther. Lösung verdunstet man und fraktioniert den Rückstand im Vakuum; schließlich verseift man den Diäthylester durch 12-tägiges Stehenlassen mit einer konz. Lösung von 4-Mol.-Gew. KOH in Methylalkohol, säuert nach dem Verdünnen mit Wasser mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus (FREER, PERKIN, *Soc.* **51**. 845, 847). — Krystallinisch. Schmilzt gegen 175° unter Verlust von CO_2. Schwer löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Wasser in CO_2 und γ-Acetyl-propylalkohol (Bd. I, S. 831). — $Ag_2C_7H_6O_5$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_5 = C_3H_4(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Sirup. Kp_{150}: 223—224°; die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (FREER, PERKIN, *Soc.* **51**, 846). — Sehr unbeständig. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

2. Oxo-carbonsäuren $C_8H_{10}O_5$.

1. ***Cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3), 4-Keto-hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{10}O_5 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot CH(CO_2H)}{CH_2 \cdot CH(CO_2H)}>CH_2$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = O:C_6H_8(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man hehandelt 144 g Pentan-α.γ.ε-tricarhonsäure-triäthylester in Benzol mit 23 g feinverteiltem Natrium und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure und Eis (KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 1647). — Öl. Kp_{20}: 180°. — Liefert heim Verseifen mit verd. Schwefelsäure Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) (S. 603).

2. ***Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.4), 2-Keto-hexahydroterephthalsäure*** bezw. ***Cyclohexen-(1)-ol-(2)-dicarbonsäure-(1.4), 2-Oxy-Δ^1-tetrahydroterephthalsäure*** $C_8H_{10}O_5 = HO_2C \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CO}{CH_2 \cdot CH_2}>CH \cdot CO_2H$ hezw. $HO_2C \cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot C(OH)}{CH_2 — CH_2}>C \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 2 g Oxy-terephthalsäure in wenig Natronlauge, verdünnt mit 60—80 Tln. Wasser und läßt die Lösung im Kältegemisch erstarren; die erstarrts Masse schüttelt man mit 40 g 3%igem Natriumamalgam, his eine herausgenommene Prohe durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure nicht mehr getrüht wird, filtriert dann, säuert das Filtrat mit gekühlter verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus (BAEYER, TUTEIN, *B.* **22**, 2180). — Gelhliche Krystallwarzen (aus Äther). Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in kaltem Wasser; die Lösungen werden durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt (B., TU.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 115—120° in CO_2 und Cyclohexanon-(3)-carhonsäure-(1) (S. 602) (B., TU.). Wird durch $KMnO_4$ oxydiert (B., TU.). Liefert heim Kochen mit Wasser Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1) (B., TU.) und $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure (Bd. IX, S. 785) (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 494). Beim Erwärmen mit Hydroxylamin oder mit Phenylhydrazin entstehen Derivate der Cyclohexanon-(3)-carhonsäure-(1) (B., TU.).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = C_6H_8O(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf Pentan-α.β.ε-tricarhonsäure-triäthylester (Bd. II, S. 824) in Benzol (DOBSON, FERNS, PERKIN, *Soc.* **95**, 2013). — Öl. Kp_{20}: 175—180° (geringe Zersetzung). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine Purpurfärbung. — Liefert heim Kochen mit 2%iger Salzsäure Cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(1).

3. ***Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)*** $C_8H_{10}O_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \cdot CO}{H_2C \cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{CH_2 \cdot CO_2H}$.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_5 = O:C_5H_6(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 25 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester und 30 g Bromessigsäuremethylester mit alkoh. Natriumäthylat (KÖTZ, *A.* **350**, 236). — Öl. Kp_{12}: 153—154°; Kp_{17}: 157—158°. — Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C—CH_2—C \quad = \quad N}{H_2C — C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO}>N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3696).

Semicarbazon des Dimethylesters $C_{11}H_{17}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_5H_6(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 180—181° (KÖTZ, *A.* **350**, 236).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = O:C_5H_6(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 31 g Cyclopentanon-(2)-carhonsäure-(1)-äthylester und 33 g Bromessigsäureäthylester mit Natriumäthylat, bereitet aus 4,4 g Natrium und 60 ccm Alkohol (KÖTZ, *A.* **350**, 235). — Öl. Kp_{14}: 162—163°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1) (S. 603), beim Kochen mit Natriumäthylat Pentan-α.β.ε-tricarbonsäure-triäthylester (Bd. II, S. 824).

Semicarbazon des Diäthylesters $C_{13}H_{21}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_5H_6(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 148—149° (KÖTZ, *A.* **350**, 236).

Diamid $C_8H_{12}O_3N_2 = O:C_5H_6(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dimethylester (s. o.) und methylalkoholischem Ammoniak (KÖTZ, *A.* **350**, 236). — Krystalle (aus Wasser). F: 162—163°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Methylalkohol.

4. ***2-Methyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_8H_{10}O_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \cdot CH(CH_3)}{H_2C — CO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{CO_2H}$.

Äthylester-nitril, 2-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (?) $C_{10}H_{13}O_3N = O:C_5H_5(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Kondensation von γ-Chlor-n-valeriansäureäthylester mit Cyanessigsäureäthylester durch Natriumäthylat (NOYES, COX, *Am. Soc.* **25**, 1094). — Krystallinisch. F: 185°.

5. ***1-Methyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_8H_{10}O_5$ = $H_2C<{CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \atop CO \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H}$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = O:C_5H_5(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man löst 23 g Natrium in 300 ccm Alkohol, fügt unter Kühlung 228 g Cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (S. 845) und 150 g Methyljodid hinzu und erwärmt nach 2-stdg. Stehen 1 Stde. auf dem Wasserbad (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 579). — Öl. Kp_{18}: ca. 170°. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entstehen 2-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 604) und hochschmelzende Pentan-$\alpha.\gamma.\delta$-tricarbonsäure (Bd. II, S. 825).

6. ***1-Methyl-cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_8H_{10}O_5$ = H_2C——$CH(CO_2H)$ / $H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H)$ $>CO$.

1-Methyl-cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-äthylester-(3)-nitril-(1), 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{13}O_3N$ = $O:C_5H_5(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des 1-Cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylesters, in Alkohol suspendiert, beim Erhitzen mit Methyljodid (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 702). — Öl. Kp_{18}: 170—171°. Unlöslich in kaltem wäßr. Alkali. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Gibt mit verd. Schwefelsäure bei kurzer Einw. 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2) (S. 604), bei längerer Einw. 1-Methyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 11). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht [γ-Cyan-butyl]-malonsäure (Bd. II, S. 825). Natriumäthylat und Methyljodid erzeugen 1.3-Dimethyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 849).

7. ***2-Methyl-cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_8H_{10}O_5$ = $OC \cdot CH(CH_3)$ / $HO_2C \cdot HC$——CH_2 $>CH \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_5 = O:C_5H_5(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *B.* Man läßt 23 g feinverteiltes Natrium auf 144 g des Triäthylesters der hochschmelzenden Pentan-$\alpha.\gamma.\delta$-tricarbonsäure (Bd. II, S. 825) in 150 g Benzol einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und Salzsäure (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 582). — Farbloses Öl. Kp_{25}: ca. 180°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung violett. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Salzsäure die 2-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 604).

3. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{12}O_5$.

1. ***1-Methyl-cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_9H_{12}O_5$ = $H_2C<{CH_2 \cdot CH(CO_2H) \atop CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)}>CO$.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_5 = O:C_6H_7(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man setzt 65 g 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 607) in der Kälte mit 8,1 g Natrium in 120 ccm Alkohol und 60 g Oxalester um, läßt über Nacht stehen und gießt in stark angesäuertes Eiswasser; das entstandene Öl, enthaltend den 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-[carbonsäure-(1)-äthylester]-[oxalylsäure-(3)-äthyl-ester], erhitzt man erst im Vakuum bei 90—100°, zuletzt auf dem Sandbade bis zur Beendigung der CO-Entwicklung (KÖTZ, MICHELS, *A.* **350**, 214). — Öl. Kp_{10}: 160°.

Semicarbazon $C_{14}H_{23}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_6H_7(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. F: 239° (K., M., *A.* **350**, 214).

2. ***4-Methyl-cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_9H_{12}O_5$ = $CH_3 \cdot HC<{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2}>C<{CO_2H \atop CO_2H}$.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_5 = O:C_6H_7(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man gibt zu der berechneten Menge unter Toluol zerstäubten Natriums 1 Mol.-Gew. 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 608) und nach beendeter Wasserstoffentwicklung Chlorameisensäureester (KÖTZ, *A.* **350**, 234). — Gelbes Öl. Kp_{17}: 232°; Kp_{11}: 221°. Liefert mit konz. Natronlauge 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und CO_2.

3. ***3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)*** $C_9H_{12}O_5$ = $CH_3 \cdot HC \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot CO$ $>C<{CO_2H \atop CH_2 \cdot CO_2H}$.

3-Methyl-cyclopentanon-(5)-[carbonsäure-(1)-methylester]-[essigsäure-(1)-äthylester] $C_{12}H_{18}O_5 = O{:}C_5H_5(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-methylesters (S. 605) und Bromessigester (BLANC, *C. r.* **145**, 931). — Flüssig. Kp_{10}: 165—168°. — Wird durch siedende Salzsäure in 1-Methyl-cyclopentanon-(4)-essigsäure-(3) (S. 610) übergeführt.

4. ***2.2-Dimethyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_9H_{12}O_5 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C\text{——}CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_5 = O{:}C_5H_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man löst 11,5 g Natrium in 130 g absol. Alkohol, versetzt mit 85 g Malonsäurediäthylester und 89 g γ-Chlor-isocapronsäure-äthylester (Bd. II, S. 329) und erhitzt 6 Stdn. auf dem Wasserbade (NOYES, *Am. Soc.* **23**, 397). — Farbloses Öl. Kp_{14}: 167—169°. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kali entsteht Malonsäure und γ-Oxy-isocapronsäure (Bd. III, S. 335).

Äthylester-nitril, 2.2-Dimethyl-1-cyan-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{11}H_{15}O_3N = O{:}C_5H_4(CH_3)_2(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Natrium-cyanessigsäureäthylester und γ-Halogen-isocapronsäure-methyl- oder -äthylester in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (NOYES, *B.* **32**, 2289; *Am.* **22**, 259; **23**, 135; vgl. N., *Am. Soc.* **39** [1917], 1267 Anm. 3). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148,5°; ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (N., *B.* **32**, 2290; *Am.* **22**, 260). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 150—160° im Einschlußrohr oder beim Kochen mit verd. Salzsäure in CO_2, Essigsäure und $\gamma.\gamma$-Dimethyl-butyrolacton (Isocaprolacton; Syst. No. 2459) (N., *Am. Soc.* **23**, 396). Bei der Verseifung mit alkoh. Kali entsteht Malonsäure und $\gamma.\gamma$-Dimethyl-butyrolacton (N., *Am. Soc.* **23**, 396).

5. ***1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_9H_{12}O_5 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \end{matrix} > CO$.

Äthylester-nitril, 1.3-Dimethyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{15}O_3N = O{:}C_5H_4(CH_3)_2(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 848), alkoh. Natriumäthylat und Methyljodid auf dem Wasserbade (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 705). — Öl. Kp_{15}: 182—183°. — Wird von verd. Schwefelsäure bei kurzer Einw. in 1.3-Dimethyl-1-cyan-cyclopentanon-(2) (S. 611), bei längerer Einw. in 1.3-Dimethyl-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 20) übergeführt. Gibt mit der theoretischen Menge alkoh. Kalilauge Methyl-[γ-cyan-butyl]-malonsäure (Bd. II, S. 833). Liefert beim Kochen mit überschüssiger alkoh. Kalilauge die beiden stereoisomeren $\alpha.\alpha'$-Dimethyl-adipinsäuren (Bd. II, S. 699), und zwar vorwiegend die höherschmelzende Form.

Semicarbazon $C_{12}H_{18}O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_5H_4(CH_3)_2(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (Zers.) (B., TH., *Soc.* **95**, 705).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_5$.

1. ***4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_5 = CH_3\cdot HC < \begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_5 = O{:}C_6H_7(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 20 g 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 608) und 15 g Chloressigester oder besser der entsprechenden Menge Bromessigester mit 2,5 g Natrium in 25 g absol. Alkohol (KÖTZ, *A.* **350**, 243). — Öl. Kp_{12}: 194—195°. — Liefert beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(4) (S. 613). Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat entsteht ε-Methyl-hexan-$\alpha.\beta.\zeta$-tricarbonsäure-triäthylester (Bd. II, S. 840).

Semicarbazon $C_{15}H_{25}O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C_6H_7(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 126—127° (K., *A.* **350**, 243).

2. ***1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)*** $C_{10}H_{14}O_5 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2C\cdot CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_5 = O{:}C_5H_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt $\alpha.\alpha$-Dimethyl-adipinsäure-diäthylester (Bd. II, S. 696) mit Natrium in Toluol und läßt auf das Reaktionsprodukt Bromessigester einwirken (BLANC, *C. r.* **146**, 77). — Öl. Kp_{12}: 165°. Färbt

sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ intensiv braun. — Wird durch siedende Salzsäure in 1.1-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-essigsäure-(3) (S. 615) übergeführt.

3. ***1.3.3-Trimethyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{10}H_{14}O_5$ = $H_2C<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ CO —— C(CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_5 = O:C_5H_3(CH_3)_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man gibt zu 45 g $\gamma.\gamma$-Dimethylbutan-$\alpha.\beta.\delta$-tricarbonsäure-triäthylester (Bd. II, S. 835) in 150 ccm Toluol 7 g in 50 ccm Toluol fein verteiltes Natrium, trägt, wenn das Natrium verschwunden ist, unter Kühlung allmählich 50 g Methyljodid ein und kocht schließlich unter Zusatz von 50 ccm Methylalkohol (PERKIN, THORPE, *Soc.* **89**, 783). — Hellgelbes Öl. Kp_{60}: 200—205°. Vielleicht nicht ganz einheitlich. Als der Ester zuerst mit kaltem methylalkoholischem Kali behandelt, die erhaltene Lösung mit einem großen Überschuß verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann mit Wasserdampf destilliert wurde, wurden als Hauptprodukt $\alpha.\beta'.\beta'$-Trimethyl-β-carboxy-adipinsäure (Bd. II, S. 843, No. 17), in geringer Menge eine bei 204° schmelzende isomere Säure (Bd. II, S. 843, No. 18) und in sehr geringer Menge 1.1.3.5-Tetramethyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2) (S. 622) erhalten. Läßt sich mittels PCl_5 in 5-Chlor-1.3.3-trimethyl-cyclopenten-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (Bd. IX, S. 779) überführen.

4. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-essigsäure-(4)-oxalylsäure-(2), Pinoylameisensäure*** $C_{10}H_{14}O_5$ =

$HO_2C\cdot CH_2\cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \\ C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $\begin{matrix}H_2C—CO—O—C(OH)\cdot CO_2H \\ HC<\begin{matrix}CH_2 \\ C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\end{matrix}$.

Zur Konstitution vgl. BAEYER, *B.* **29**, 1918. — *B.* Entsteht neben α-Pinonsäure (S. 623) und anderen Produkten, wenn man 150 g der α-Pinen-Fraktion (Kp: 154—157°) aus französischem Terpentinöl mit einer Lösung von 350 g $KMnO_4$ in 8 l Wasser bei 30—40° bis zur Entfärbung behandelt (1½—2 Stdn.) (BA., *B.* **29**, 1912). Aus α-Pinonsäure mit alkal. Permanganatlösung (JERTSCHIKOWSKI, *B.* **32**, 2079 Anm.). — Dünne Blätter (aus Wasser). F: 78—80°. Schwer löslich in Chloroform, leicht in Äther und Essigester, äußerst leicht in heißem Wasser; auch in kaltem Wasser viel leichter löslich als α-Pinonsäure (BA., *B.* **29**, 1914). — Liefert mit rauchender Salpetersäure Oxalsäure, Terpenylsäure (Syst. No. 2619) und wenig Terebinsäure (Syst. No. 2619) (BA., *B.* **29**, 1921). Vorsichtige Behandlung mit Chromsäure und Schwefelsäure führt zu Isocamphoronsäure (Bd. II, S. 835) (TIEMANN, *B.* **29**, 2615). Beim Erwärmen mit PbO_2 und verd. Essigsäure entsteht Pinsäure (Bd. IX, S. 743) (BA., *B.* **29**, 1916). Natriumhypochlorit in alkal. Lösung oxydiert zu α-Keto-isocamphoronsäure (Bd. III, S. 858) (BA., *B.* **29**, 2790). Mit Natriumamalgam entsteht Oxyhomopinsäure (S. 462) (BA., *B.* **29**, 2789). Lagert sich bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure in Homoterpenoylameisensäure (Syst. No. 2620) um (BA., *B.* **29**, 1916). Gibt krystallisierende Verbindungen mit $KHSO_3$ und $NaHSO_3$ (BA., *B.* **29**, 1915). — $AgC_{10}H_{13}O_5$. Blättchen (BA., *B.* **29**, 1914). — $Ag_2C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$ (?). Pulveriger Niederschlag (BA., *B.* **29**, 1914).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{18}O_5$.

1. ***1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3), m-Menthanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_{12}H_{18}O_5$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2 —— CH_2 \\ C(CH_3)(CO_2H)\cdot CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H \\ CH(CH_3)_2\end{matrix}$.

Diäthylester $C_{16}H_{26}O_5 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_6(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters und Isopropyljodid in Alkohol beim Erhitzen am Rückflußkühler (KÖTZ, MICHELS, *A.* **350**, 215). — Geruchloses Öl. Kp_{10}: 165°. — Bildet kein Semicarbazon. Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali entsteht m-Menthanon-(2) (Bd. VII, S. 33).

2. ***4-Methyl-1-methoäthyl-cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)*** oder ***2-Methyl-5-methoäthyl-cyclohexanon-(6)-dicarbonsäure-(1.1), p-Menthanon-(3)-dicarbonsäure-(2.4 oder 2.2), Menthon-dicarbonsäure-(2.4 oder 2.2)*** $C_{12}H_{18}O_5 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CO \\ CH_2 —— CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H \\ CH(CH_3)_2\end{matrix}$ oder

$CH_3\cdot HC<\begin{matrix}C(CO_2H)_2\cdot CO \\ CH_2 —— CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natrium und CO_2 auf l-Menthon (Bd. VII, S. 38) in absol. Äther (BRÜHL, *B.* **24**, 3396), neben p-Menthanon-(3)-carbonsäure-(2) (S. 627) (ODDO, *G.* **27** II, 104). — Prismen (aus Äther). F: 140—141° (Zers.)

(O.). Ziemlich schwer löslich in Äther, sehr schwer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol (B.), unlöslich in Ligroin (O.). — Liefert mit 4 Mol.-Gew. Diazobenzol eine Verbindung vom Schmelzpunkt 126—128° in roten Krystallen (O.). — $Ag_2C_{12}H_{16}O_5$. Niederschlag (B.).

6. **[3-Oxo-p-menthyl-(8)]-malonsäure, Menthon-malonsäure-(8)** (Pulegon-Malonsäure) $C_{13}H_{20}O_5 = CH_3\cdot HC\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}\rangle CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Natriummalonester in ätherischer oder benzolischer Suspension mit 1 Mol.-Gew. Pulegon (Bd. VII, S. 81) auf dem Wasserbade, verseift das Reaktionsprodukt durch 14-tägiges Stehenlassen oder mehrstündiges Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, schüttelt nach dem Verjagen des Alkohols mit Äther aus und säuert die verbleibende alkal. Lösung mit Mineralsäure an (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 21; V., KÖTHNER, *A.* **345**, 166). Man kocht 1 Mol.-Gew. Natriumcyanessigester in Benzol mit 1 Mol.-Gew. Pulegon, erwärmt das Reaktionsprodukt mit wäßrig-alkoholischem Kali bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung, schüttelt nach dem Verjagen des Alkohols mit Äther aus und säuert die verbleibende alkal. Lösung mit verd. Salzsäure an (V., K., *A.* **345**, 184). Aus der Anhydroverbindung (s. u.) durch Kochen mit Natronlauge (V., G.). — Dickes Öl. Leicht löslich in siedendem Wasser und kalter Sodalösung (V., G.). — Geht beim Stehen in die Anhydroverbindung über (V., G.; V., K.).

Anhydroverbindung $C_{13}H_{18}O_4$, wahrscheinlich von nebenstehender Formel (Dilacton der [3.3-Dioxy-p-menthyl-(8)]-malonsäure). *B.* Aus der [3-Oxo-p-menthyl-(8)]-malonsäure (s. o.) durch spontane Wasserabspaltung (VORLÄNDER, GÄRTNER, *A.* **304**, 22; V., KÖTHNER, *A.* **345**, 167). — Nadeln (aus 96%igem Alkohol), Prismen (aus Petroläther). F: 104° (V., G.; V., KÖTH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester und CS_2, weniger in Petroläther, sehr wenig in heißem Wasser (V., G.; V., KÖTH.). $[\alpha]_D^{20}$: +13,73° (in Chloroform; c = 6,739); $[\alpha]_D^{20}$: +12,9° (in 96%igem Alkohol; c = 7,354) (V., KÖTH.) — Gibt bei der Destillation unter Entwicklung von CO_2 das Lacton der Enolform der

$$CH_3\cdot CH\langle{}^{CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C(CH_3)_2}_{CH_2 - C(-O\cdot CO\cdot CH)(-O\cdot CO-)}$$

[3-Oxo-p-menthyl-(8)]-essigsäure (Pulegon-Essigsäure) $CH_3\cdot HC\langle{}^{CH_2\cdot CH_2\cdot C — C(CH_3)_2}_{CH_2 — C — O\cdot CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2461) (V., MAY, KÖNIG, *A.* **345**, 188). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° entsteht Pulegon-Essigsäure (S. 628) (V., M., KÖN.). Läßt sich durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol und nachfolgendes Ansäuern mit Schwefelsäure in das bei 32—33° schmelzende Lacton der [3-Oxy-p-menthyl-(8)]-essigsäure (Pulegol-Essigsäure) $CH_3\cdot HC\langle{}^{CH_2\cdot CH_2\cdot CH — C(CH_3)_2}_{CH_2\cdot CH — O\cdot CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 2460) überführen (V., M., KÖN.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° oder beim Einleiten von Ammoniak in die geschmolzene, mit kleiner Flamme erhitzte Verbindung entsteht die Verbindung $CH_3\cdot HC\langle{}^{CH_2\cdot CH_2\cdot C — C(CH_3)_2}_{CH_2 — C — NH\cdot CO — CH_2}$ (Syst. No. 3181) (V., M., KÖN.).

Menthon-malonsäure-(8)-dimethylester (Pulegon-Malonsäuredimethylester) $C_{15}H_{24}O_5 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben Pulegon-Essigsäuremethylester (S. 629) aus der Anhydroverbindung der Pulegon-Malonsäure (s. o.) mit wasserfreiem Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, KÖTHNER, *A.* **345**, 174). — Kurze Kryställchen (aus siedendem Petroläther). F: 51°. Kp_{15}: 187—188°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, CS_2, löslich in Petroläther, kaum löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —8,79° (in 98%igem Methylalkohol; c = 3,149). — Geht bei der Destillation im Vakuum teilweise in Pulegon-Essigsäuremethylester über. Wird durch methylalkoholisches Natriummethylat teilweise in Pulegon und Malonsäuredimethylester gespalten.

Menthon-malonsäure-(8)-diäthylester (Pulegon-Malonsäurediäthylester) $C_{17}H_{28}O_5 = O:C_6H_8(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben geringen Mengen Pulegon-Essigsäureäthylester (S. 629) aus der Anhydroverbindung der Pulegon-Malonsäure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, KÖTHNER, *A.* **345**, 170). — Dickes Öl. Kp_{25}: 209—210°. $[\alpha]_D^{20}$: —2,66° (in 96%igem Alkohol; c = 1,3654). — Wird durch alkoh. Natriumalkoholat in Pulegon und Malonsäurediäthylester gespalten.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{10}O_5$.

1. ***1-Methyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** bezw. ***1-Methyl-cyclohexadien-(4.6)-ol-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_9H_{10}O_5$ = $HC\!<\!\begin{smallmatrix}CO\text{——}CH(CO_2H)\\C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$ bezw. $HC\!<\!\begin{smallmatrix}C(OH)\text{=}C(CO_2H)\\C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\end{smallmatrix}\!>\!CH_2$.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_5 = C_8H_5O(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Gemisch von Keto- und Enolform. — *B.* Beim Destillieren von Methylen-bis-acetessigester (Bd. III, S. 844) mit Wasserdampf oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des Methylen-bis-acetessigesters (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 96; KN., D. R. P. 73793; *Frdl.* **3**, 893). Aus 240 g 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1452) und 400 ccm 13%iger äther. Salzsäure bei Zimmertemperatur (RABE, *A.* **360**, 292). — Öl. Kp_{21}: 190—205° (Zers.) (KN., KL.). Scheidet beim Stehen bei 0° die reine Enolform ab (R.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° oder beim Behandeln mit Alkali oder verd. Säuren entsteht 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (KN., KL.).

Enolform. Farblose Nädelchen (aus 60%igem Alkohol oder aus Ligroin). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 72° (R.). Destilliert unter 19 mm Druck bei 202—205° und wandelt sich dabei zu ca. 20% in die Ketoform um; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin (R.). $FeCl_3$ erzeugt in der alkoh. Lösung rotviolette Färbung (R.). — $NaC_{13}H_{17}O_5$ (R.).

Ketoform (verunreinigt durch geringe Mengen Enolform). Hellgelbes Öl; destilliert unter 17 mm Druck bei 200—208° und wandelt sich dabei zu ca. 20% in die Enolform um; D_4^{20}: 1,1687; n_D^{20}: 1,4885 (R.). Molekularrefraktion: R. Alkoh. $FeCl_3$-Lösung färbt violett (R.). Geht in Gegenwart von Piperidin oder Tripropylamin fast quantitativ in die Enolform über (R.). Liefert mit Natrium das Natriumsalz der Enolform (R.).

Semicarbazon des Diäthylesters $C_{14}H_{21}O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N\!:\!C_8H_5(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1,25 g Diäthylester, 0,55 g salzsaurem Semicarbazid und 0,45 g geschmolzenem Natriumacetat in 6 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol (RABE, *A.* **360**, 298). — Nadeln. F: 162—164° (Zers.).

2. ***5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_9H_{10}O_5 = (CH_3)_2C\!<\!\begin{smallmatrix}C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H\\ |\qquad\quad |\\ CH\text{———}CO\end{smallmatrix}$. *B.* Der Diäthylester (s. u.) entsteht aus 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylester-(1.2) (S. 926) durch Erhitzen unter 30 mm Druck; man verseift den Ester durch Behandeln mit alkoh. Kali (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 777). Neben 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(2) aus der Natriumverbindung des 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters durch Kochen mit alkoh. Kalilauge; man löst das erhaltene Gemisch in wenig Wasser und versetzt mit konz. Salzsäure, wodurch 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(2) ausgeschieden wird, während 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) in Lösung bleibt (P., TH., *Soc.* **79**, 779). — Nadeln (aus Salzsäure). F: 180°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entsteht 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 632). Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt keine Veränderung. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das entsprechende Anhydrid $C_9H_8O_4$ (Syst. No. 2492) (P., TH.; TH., Privatmitteilung). — $Ag_2C_9H_8O_5$. Amorph.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_5 = O\!:\!C_5H_2(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der freien Säure. — Öl. Kp_{30}: 210°; gibt mit alkoh. $FeCl_3$ Purpurfärbung (P., TH.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_5$.

1. ***2.4-Dimethyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_{10}H_{12}O_5$ = $CH_3\cdot C\!<\!\begin{smallmatrix}CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\\CH\text{————}CO\end{smallmatrix}\!>\!CH\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_5 = O\!:\!C_6H_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Tl. 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-diarbonsäure-(1.3)-diäthylester (sog. „Äthylidenbisacetessigester", Syst. No. 1452) und 1 Tl. Äther und läßt 24 Stdn. stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 106; vgl. RABE, BILLMANN, *A.* **332**, 25). — Zäh-

flüssig. Siedet bei 225—230° unter 35 mm Druck unter Zersetzung (KN., KL.). — Lagert Brom an unter Bildung eines Dibromids, das bereits bei Zimmertemperatur HBr abspaltet und beim Erhitzen auf 120° in 6-Oxy-2.4-dimethyl-isophthalsäurediäthylester (S. 516) übergeht (KN., KL.). Spaltet bei längerem Kochen mit Wasser oder verd. Säuren CO_2 ab (KN., KL.). Liefert durch Kochen mit 70%iger Kalilauge Bis-dimethylcyclohexenon (Bd. VII, S. 61) (KN., REINECKE, *B.* **32**, 423).

Oxim des Diäthylesters $C_{14}H_{21}O_5N = HO\cdot N:C_6H_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (sog. „Äthylidenbisacetessigester", Syst. No. 1452) (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 107; vgl. RABE, BILLMANN, *A.* **332**, 25). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175° (KN., KL.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, etwas schwerer löslich in Ligroin und CS_2 (KN., KL.).

2. ***2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)***

$C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3)_2C<\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H \\ CH\text{———}CO\end{matrix}$. *B.* Aus 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (S. 927) durch Behandeln mit kaltem methylalkoholischem Kali und Zersetzung des gebildeten Kaliumsalzes $K_3C_{11}H_9O_7$ (S. 926) mit Säure (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 786). — Krystallbenzolhaltige Platten (aus Benzol), die unscharf bei 70—80° schmelzen. Schmilzt lösungsmittelfrei bei 146°. — Durch Erhitzen mit Wasser auf 180° entsteht 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 634). — $Ag_2C_{10}H_{10}O_5$.

3. **7.8-Dimethyl-bicyclo-[0.2.4]-octanon-(3)-dicarbonsäure-(7.8), Keto-β-santorsäure** $C_{12}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, Santonina e suoi derivati [Rom 1904], S. 51, 151. — *B.* Das Anhydrid der Keto-β-santorsäure (Syst. No. 2492) entsteht durch Erhitzen von α-Santorsäure (Bd. IX, S. 995) auf 260—280°; man kocht das Anhydrid mit Wasser (FRANCESCONI, *R. A. L.* [5] **5** II, 216; *G.* **29** II, 241). — Krystallisiert aus Wasser in Blättchen, die bei 213—214° unter Zersetzung schmelzen; $[\alpha]_D$: —128,1° (0,7772 g in 25 ccm Alkohol); aus Salzsäure in Prismen, die sich bei 216° zersetzen; $[\alpha]_D$: —117,7° (0,6765 g in 25 ccm Alkohol) (F., *G.* **29** II, 241). — Geht beim Erwärmen oder bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in ihr Anhydrid (Syst. No. 2492) über (F., *G.* **29** II, 243; vgl. *R. A. L.* [5] **5** II, 216, 222). — $Ag_2C_{12}H_{14}O_5$. Schwer löslich in Wasser; ist lichtbeständig (F., *G.* **29** II, 242; vgl. *R. A. L.* [5] **5** II, 216). — $BaC_{12}H_{14}O_5$. Leicht löslich in Wasser (F., *G.* **29** II, 242; vgl. *R. A. L.* [5] **5** II, 216).

$$\begin{matrix} OC\text{—}CH_2\text{—}CH\text{—}C(CH_3)\cdot CO_2H \\ H_2C\text{—}CH_2\text{—}CH\text{—}C(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$$

Oxim $C_{12}H_{17}O_5N = HO\cdot N:C_8H_8(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung der Keto-β-santorsäure mit einem Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Calciumcarbonat (F., *G.* **29** II, 245; vgl. F., Santonina e suoi derivati [Rom 1904], S. 152). — Nadeln. F: 197—198° (F., *G.* **29** II, 245; vgl. dagegen *R. A. L.* [5] **5** II, 216). Etwas löslich in Wasser und Äther, mäßig in Alkohol (F., *G.* **29** II, 245).

Monomethylester $C_{13}H_{18}O_5 = O:C_8H_8(CH_3)_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf eine Lösung von 3 g Keto-β-santorsäure in 100 ccm Methylalkohol, neben dem Dimethylester (s. u.); man fügt nach dem Abdestillieren des Methylalkohols Sodalösung hinzu, wodurch der Dimethylester ausgefällt wird, der Monoester aber in Lösung bleibt. Man fällt ihn mit Salzsäure (F., *G.* **29** II, 243, 244). — Krystallisiert mit ½ Mol. H_2O in Tafeln, die bei 90—91° schmelzen, dann wieder erstarren und wasserfrei bei 135° schmelzen. $[\alpha]_D$: —94,3° (0,5629 g in 25 ccm Alkohol).

Dimethylester $C_{14}H_{20}O_5 = O:C_8H_8(CH_3)_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit einem Überschuß von Methyljodid (F., *G.* **29** II, 243). Eine weitere Bildung s. o. bei dem Monomethylester. — Tafeln (aus Äther). Das mit Methyljodid hergestellte Präparat zeigte den Schmelzpunkt 90°; $[\alpha]_D$: — 106,6° (0,3360 g in 25 ccm Alkohol); das mit Methylalkohol und HCl hergestellte Präparat zeigte den Schmelzpunkt 91—92°; $[\alpha]_D$: —111,8° (0,3360 g in 25 ccm Alkohol).

Oxim des Dimethylesters $C_{14}H_{21}O_5N = HO\cdot N:C_8H_8(CH_3)_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen des in Methylalkohol gelösten Dimethylesters (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Calciumcarbonat (F., *G.* **29** II, 245). — Nadeln (aus wasserfreiem Äther). F: 120—121°. Sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Äther und Alkohol. $[\alpha]_D$: +25,62° (0,3238 g in 25 ccm Alkohol). — Wird bereits beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in den Dimethylester (s. o.) zurückverwandelt.

Semicarbazon des Dimethylesters $C_{15}H_{23}O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_8H_8(CH_3)_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf eine Lösung des Dimethylesters (S. 853) in Methylalkohol in Gegenwart von Natriumacetat (F., *G.* **29** II, 246). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. Wenig löslich in Äther, leicbt in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_5$.

1. ***δ-Oxo-ζ-[2.6-dioxo-cyclohexyl]-önanthsäure (?)*** $C_{13}H_{18}O_5$ = $H_2C<\substack{CH_2\cdot CO\\CH_2\cdot CO}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Einwirkung von konz. Kalilauge (1 Tl. KOH auf 1 Tl. H_2O) auf eine alkoh. Lösung von Methylen-bis-dihydroresorcin (Bd. VII, S. 887) bei Zimmertemperatur (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 368; vgl. V., *A.* **309**, 354). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 62—65°, wasserfrei bei etwa 67°; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, heißem Wasser und Eisessig, schwer in Äther, sehr wenig in Benzol, CS_2 und Petroläther (V., K.). Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung bräunliche, in alkoh. Lösung bräunliche, durch Zusatz von Wasser violett werdende Färbung (V., K.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100—110°; gebt beim Kochen mit Barytwasser in die isomere Säure vom Schmelzpunkt 77° (s. folgenden Artikel) über (V., K.). Reagiert nicht mit Semicarbazid (V., K.).

2. ***Cyclohexen-(1)-on-(6)-[β-propionsäure]-(1)-[γ-buttersäure]-(2) (?)*** $C_{13}H_{18}O_5 = H_2C<\substack{CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ \\CH_2\cdot CO}>C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Einw. kochenden Barytwassers auf Methylen-bis-dihydroresorcin (Bd. VII, S. 887), sowie beim Erhitzen des Methylen-bis-dihydroresorcins mit Barytwasser auf 150—160° oder beim mehrstündigen Kochen mit konz. Sodalösung (VORLÄNDER, KALKOW, *A.* **309**, 365; vgl. V., *A.* **309**, 354). — Blätter (aus Äther). F: ca. 77°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht in Wasser, schwer in Benzol (V., K.). Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (V., K.). Entfärbt sofort alkal. $KMnO_4$-Lösung (V., K.). — $Ag_2C_{13}H_{16}O_5$. Voluminöser Niederschlag (V., K.). — $BaC_{13}H_{16}O_5$. Leicht löslich in Wasser; fällbar durch Alkohol (V., K.).

Oxim $C_{13}H_{19}O_5N = HO\cdot N:C_6H_6(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus dem Bariumsalz der Cyclohexen-(1)-on-(6)-[β-propionsäure]-(1)-[γ-buttersäure]-(2) (?) (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin (V., K., *A.* **309**, 366). — Nadeln oder Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei 159° (vorher sinternd). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

Semicarbazon $C_{14}H_{21}O_5N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_6H_6(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (?). *B.* Analog dem Oxim (s. vorangehenden Artikel). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 218° (Zers.); schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und heißem Eisessig (V., K.).

Diäthylester $C_{17}H_{26}O_5 = O:C_6H_6(CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Man sättigt eine Suspension von 20 g des Bariumsalzes der Cyclohexen-(1)-on-(6)-[β-propionsäure]-(1)-[γ-buttersäure]-(2) (?) (s. o.) in Alkohol mit Chlorwasserstoff und erhitzt dann auf dem Wasserbade (V., K., *A.* **309**, 368). — Ölig. Kp_{24}: 235—240°.

3. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexanon-(6)-malonsäure-(2), [6-Oxo-p-menthen-(8(9))-yl-(2)]-malonsäure, Dihydrocarvonyl-(6)-malonsäure*** $C_{13}H_{18}O_5 = CH_3\cdot HC<\substack{CO\text{———}CH_2\\CH[CH(CO_2H)_2]\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

Äthylester-nitril, Dihydrocarvonyl-(6)-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{21}O_3N = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:O)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carvon (Bd. VII, S. 153) und Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (KNOEVENAGEL, MOTTEK, *B.* **37**, 4465). — Hellgelbes dickflüssiges Öl von bitterem widerlichem Geschmack. Siedet unter einem Druck von weniger als 1 mm bei 150—151°. Fast unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit 2—3%iger Sodalösung entsteht Dihydrocarvonyl-(6)-essigsäure (S. 649).

Oxim des Dihydrocarvonyl-(6)-cyanessigsäure-äthylesters $C_{15}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7(:N\cdot OH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus 70%igem Alkohol). F: 119—121°; sehr leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (K., M., *B.* **37**, 4466).

4. ***1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{13}H_{18}O_5 = CH_3\cdot C<\substack{CH\text{————————}CO\\CH(CO_2H)\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}>CH\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{17}H_{26}O_5 = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_6H_4(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht Isoamyliden-bis-acetessigester (Bd. III, S. 848) 4—5 Stdn. lang mit Wasser und destilliert dann im Vakuum (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 332). — Flüssig. Kp_{20}: 186—188° (K.). — Bei längerem Kochen mit 20⁰/₀iger Schwefelsäure entsteht der Äthylester der 1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2) (S. 649) (K.; vgl. MERLING, *B.* **38**, 982). Beim Kochen mit Alkalien entsteht 1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 137) (K.).

Oxim des Diäthylesters $C_{17}H_{27}O_5N = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_6H_4(:N\cdot OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°; leicht löslich in Äther und Benzol; leicht löslich in Alkalien (K., *A.* **288**, 333).

Benzoyloxim des Diäthylesters $C_{24}H_{31}O_6N = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]C_6H_4(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln des Oxims (s. vorangehenden Artikel), gelöst in 25⁰/₀iger Natronlauge, mit Benzoylchlorid und Eisstücken (K., *A.* **288**, 333). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol.

5. ***2.5.6-Trimethyl-2-äthyl-cyclohexen-(5)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_{13}H_{18}O_5 = (CH_3)(C_2H_5)C<\begin{matrix}C(CO_2H)_2\cdot C(CH_3)\\CH_2\text{———}CO\end{matrix}>C\cdot CH_3$.

Imid des Mononitrils, 4-Imino-2.5.6-trimethyl-2-äthyl-1-cyan-cyclohexen-(5)-carbonsäure-(1) $C_{13}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)(C_2H_5)C<\begin{matrix}C(CN)(CO_2H)\cdot C(CH_3)\\CH_2\text{———}C(:NH)\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus Natriumcyanessigester in heißem Alkohol und Methyläthylketon in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (GARDNER, HAWORTH, *Soc.* **95**, 1959). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 108° (Zers.). Löslich in Benzol, Alkohol, schwer löslich in Petroläther. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braun. — Läßt sich durch Behandlung mit Salzsäure in 1.3.4-Trimethyl-1-äthyl-2-cyan-cyclohexen-(3)-on-(5) (S. 649) überführen.

6. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3), Campher-carbonsäure-(3)-essigsäure-(3)*** $C_{13}H_{18}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\ \quad C(CH_3)_2\\ H_2C-CH\text{———}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$$

Dimethylester $C_{15}H_{22}O_5 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen (unter Rückfluß) von 42 g Campher-carbonsäure-(3)-methylester (S. 644) mit 4,6 g Natrium und 40 g Jodessigsäuremethylester, gelöst in absol. Methylalkohol (HALLER, *C. r.* **141**, 13). — Gelbliches Öl. Kp_{15}: 194—196°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. $[\alpha]$: +65°42′ (in absol. Alkohol). Unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Campheryl-(3)-essigsäure (S. 650).

5. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-carbonsäure-(3)-[β-propionsäure]-(3), Campher-carbonsäure-(3)-[β-propionsäure]-(3) $C_{14}H_{20}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\ \quad C(CH_3)_2\\ H_2C-CH\text{———}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$$

Dimethylester $C_{16}H_{24}O_5 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\C(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Campher-carbonsäure-(3)-methylester mit Natrium und β-Jod-propionsäuremethylester in absol.-methylalkoholischer Lösung (HALLER, *C. r.* **141**, 15). — Gelbliches Öl. Kp_{10}: 200—204°. Unlöslich in Wasser, sonst löslich. $[\alpha]_D$: +51°22′. Unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kali oder beim Erhitzen mit 10⁰/₀iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 200° β-[Campheryl-(3)]-propionsäure (S. 651).

6. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{22}O_5$.

1. ***1-Methyl-3-n-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{15}H_{22}O_5 = HC<\begin{matrix}CO\text{——}CH(CO_2H)\\C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}>CH\cdot [CH_2]_5\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{19}H_{30}O_5 = (CH_3)(CH_3\cdot [CH_2]_5)C_6H_4(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man kocht Önanthyliden-bis-acetessigester (Bd. III, S. 848) 4—5 Stdn. lang mit Wasser und destilliert dann im Vakuum (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 341). Entsteht auch beim Liegen von rohem

Önanthyliden-bis-acetessigester (KN.). — Flüssig. Kp_9: 195—196°; Kp_{17}: 202—204° (KN.). — Bei längerem Kochen mit 20%iger Schwefelsäure entsteht 1-Methyl-3-n-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 651) (KN.; vgl. MERLING, B. **38**, 982).

Oxim des Diäthylesters $C_{19}H_{31}O_5N = (CH_3)(CH_3\cdot[CH_2]_5)C_6H_4(:N\cdot OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Önanthyliden-bis-acetessigester (Bd. III, S. 848) und Hydroxylamin (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 341). Aus dem Diäthylester der 1-Methyl-3-n-hexyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) (S. 855) und Hydroxylamin (KN.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116—118°. Leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Äther und Benzol.

Benzoyloxim des Diäthylesters $C_{26}H_{35}O_6N = (CH_3)(CH_3\cdot[CH_2]_5)C_6H_4(:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. F: 165—166° (KN.).

2. ***2.6-Dimethyl-5-äthyl-2-propyl-cyclohexen-(5)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_{15}H_{22}O_5 = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)_2\cdot C(CH_3)}{CH_2\text{———————}CO}>C\cdot C_2H_5$.

Imid des Mononitrils, 4-Imino-2.6-dimethyl-5-äthyl-2-propyl-1-cyan-cyclohexen-(5)-carbonsäure-(1) $C_{15}H_{22}O_2N_2 = (CH_3)(C_3H_7)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)(CO_2H)\cdot C(CH_3)}{CH_2\text{——————}C(:NH)}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methylpropylketon und Natriumcyanessigester in heißem absol. Alkohol (GARDNER, HAWORTH, *Soc.* **95**, 1962). — Blättchen (aus Benzol). F: 113—114° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol, schwer in Petroläther, fast unlöslich in kaltem Benzol.

3. ***7.7.8-Trimethyl-bicyclo-[0.2.4]-octanon-(4)-carbonsäure-(8)-[α-propionsäure]-(3), Santolsäure*** $C_{15}H_{22}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 g Santolhydroxamsäure-anhydrid (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4299) in 25 ccm H_2SO_4 auf dem Wasserbade (FRANCESCONI, FERRULLI, *G.* **33** I, 202). — Rhomboedrische (ZAMBONINI) Krystalle (aus Äther). F: 166—167°. $[\alpha]_D^{27}$: +90,65° (0,2482 g in 25 ccm Alkohol). Schwer löslich in Wasser, löslich in Essigester, fast unlöslich in Benzol; leicht löslich in Alkalicarbonaten. — Durch Einw. von Hydroxylamin entstehen zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt 202—205° bezw. 179—181°. — $BaC_{15}H_{20}O_5 + H_2O$. Hygroskopische Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol.

```
            (CH3)2C—CH⌒CH2⌒CO
                  |   |         |
HO2C·(CH3)C—CH⌒CH2⌒CH·CH(CH3)·CO2H

              (CH3)2C—CH⌒CH2⌒CO
                    |   |         |
HN·CO·(CH3)C—CH⌒CH2⌒CH·CH(CH3)·CO
 |                                   |
 O———————————————————————————————————
```

7. **2.6-Dimethyl-5-n-amyl-2-n-hexyl-cyclohexen-(5)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.1)** $C_{21}H_{34}O_5 = (CH_3)(CH_3\cdot[CH_2]_5)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H)_2\cdot C(CH_3)}{CH_2\text{———————}CO}>C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$.

Imid des Mononitrils, 4-Imino-2.6-dimethyl-5-n-amyl-2-n-hexyl-1-cyan-cyclohexen-(5)-carbonsäure-(1) $C_{21}H_{34}O_2N_2 = (CH_3)(C_6H_{13})C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CN)(CO_2H)\cdot C(CH_3)}{CH_2\text{——————}C(:NH)}>C\cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei der Kondensation von Natriumcyanessigester mit Methyl-n-hexyl-keton in absol. Alkohol (GARDNER, HAWORTH, *Soc.* **95**, 1964). — Fast farblose Blättchen (aus Methylalkohol). F: 136—137° (Zers.). — Unbeständig gegen $KMnO_4$.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{18}O_5$.

1. ***6-Oxo-dicyclohexyliden-dicarbonsäure-(3.4′), 4-Keto-3-[4-carboxy-cyclohexyliden]-hexahydrobenzoesäure*** $C_{14}H_{18}O_5 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H)-CH_2}{CH_2\text{————}CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CH_2}{CH_2-CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des entsprechenden Dimethylesters (s. u.) mit methylalkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* **85**, 429). — Nadeln (aus Wasser). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser.

Dimethylester $C_{16}H_{22}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_7(:O):C_6H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) (S. 603) durch Digerieren mit Methylalkohol und Schwefelsäure, neben Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester (P., *Soc.* **85**, 429). — Gelbe zähe Flüssigkeit. Kp_{30}: 255°.

2. ***a.γ-Bis-[2-oxo-cyclopentyl]-acetessigsäure (?)*** $C_{14}H_{18}O_5$ =
$H_2C—CO$ $\rangle CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot HC\langle$ $CO—CH_2$ (?).
$H_2C—CH_2$ $CH_2—CH_2$

Äthylester $C_{16}H_{22}O_5$ = $O:C_5H_7\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_5H_7:O$ (?). *B.* Aus 10 g Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester (S. 603) durch Einw. von 1,4 g Natriumdraht (Kötz, *A.* **350**, 239). — Gelbes zähes Öl. Kp_{20}: 240—260°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroin. $FeCl_3$ in Alkohol erzeugt Blaufärbung.

Monosemicarbazon des Äthylesters $C_{17}H_{25}O_5N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{13}H_{17}O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 191—192°; schwer löslich in Methylalkohol (Kö.).

2. 5-Oxo-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclopentyliden-dicarbonsäure-(2.4') (?) $C_{16}H_{22}O_5$ = $(CH_3)_2C\cdot CH_2$ / $HO_2C\cdot HC\cdot CH_2$ $\rangle C:C\langle$ $CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2$ / $CO—CH_2$ (?). *B.* Entsteht bei der Reduktion der 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 632) mit überschüssigem Natriumamalgam in alkal. Lösung als Nebenprodukt (Perkin, Thorpe, *Soc.* **79**, 784). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Aceton). Schmilzt bei 205° unter teilweiser Sublimation.

3. Oxo-dicarbonsäuren $C_{27}H_{44}O_5$. Oxo-dicarbonsäuren, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und sich von Sterinen ableiten, siehe bei diesen, Syst. No. 4729b und c.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_9H_6O_5$.

1. ***a-Oxo-2-carboxy-phenylessigsäure, 2-Carboxy-benzoylameisensäure, 2-Carboxy-phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäure-o-carbonsäure, Phthalonsäure*** $C_9H_6O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. In diesem Handbuch werden die vom Namen „Phthalonsäure" abgeleiteten Namen nach nebenstehendem Schema beziffert. — *B.* Durch $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von ω-Nitro-acetophenon-carbonsäure-(2) (S. 694) mit 10 Tln. rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°, neben salzsaurem Hydroxylamin (Gabriel, *B.* **36**, 575). Aus a.a-Dichlor-homophthalsäure (Bd. IX, S. 860) durch wäßr. Alkali, sogar schon beim Neutralisieren mit Barythydrat (Zincke, Egly, *A.* **300**, 204). Aus 1.1.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(2) (Bd. VII, S. 363) und Salpetersäure (D: 1,5) (Zi., Fries, *A.* **334**, 359). Beim Lösen von Phthalonimid (Syst. No. 3237) in Alkali, neben Phthalonsäure-amid-(1) (S. 859) (Ga., Colman, *B.* **33**, 999). Neben Phthalsäure bei der Oxydation von Naphthalin mit Kaliummanganat (Tscherniac, D. R. P. 86914; *Frdl.* **4**, 163) oder Kaliumpermanganat in Wasser beim Kochen oder Erhitzen unter Druck (Tscherniac, D. R. P. 79693; *Frdl.* **4**, 162; Graebe, Trümpy, *B.* **31**, 370). Bei allmählichem Eintragen von 5 Tln. $KMnO_4$ in die Lösung von 1 Tl. α-Naphthol in 100 Tln. Wasser und 0,28 Tln. NaOH bei höchstens 35—40°, neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{20}H_{14}O_8$ (?) (Bd. VI, S. 605) (Henriques, *B.* **21**, 1608). Entsteht auch bei der Oxydation von β-Naphthol in alkal. Lösung durch $KMnO_4$ (He., *B.* **21**, 1618). Bei der Oxydation von Isonaphthazarin (Bd. VIII, S. 411) in alkal. Lösung durch Luftsauerstoff (Zi., Ossenbeck, *A.* **307**, 14). Bei der Oxydation von 2-Methyl-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 372) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung, neben Phthalsäure (Salway, Kipping, *Soc.* **95**, 169). Bei der Oxydation von Hydrinden-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 620) mit alkal. Permanganatlösung, neben etwas Phthalsäure (Scherks, *B.* **18**, 379). Neben Phenylglyoxylsäure-dicarbonsäure-(2.6) (S. 927) bei der Behandlung von Naphthalsäure in alkal. Lösung mit $KMnO_4$ (Gr., Bossel, *B.* **26**, 1797). Neben Benzoesäure beim Behandeln von 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 356) mit alkal. Permanganat (Zi., Breuer, *A.* **226**, 53; Zi., *A.* **240**, 142). Beim Kochen von Dioxy-bisdiketohydrinden (Bd. VIII, S. 557) mit Wasser, neben Anhydro-bis-[a.γ-diketohydrinden] (Bd. VII, S. 876) (Ga., Leupold, *B.* **31**, 1165). — *Darst.* Man erhitzt 30 g Naphthalin mit 4 l Wasser, 225 g Kaliumpermanganat und 10 g Kaliumhydroxyd in einer Blechflasche bis zur Entfärbung, bläst das unverbrauchte Naphthalin mit Wasserdampf ab, filtriert vom Braunstein ab, gibt zum Filtrat 113,7 g konz. Schwefelsäure und dampft zur Trockne ein; den Rückstand zieht man mit Äther aus, der Phthalonsäure und Phthalsäure aufnimmt (Ullmann, Uzbachian, *B.* **36**, 1805). Man trennt die sehr

leicht lösliche Phthalonsäure von der Phthalsäure durch Lösen in sehr wenig Wasser (GR., TR., *B.* **31**, 370).

Prismen (aus Benzol + Alkohol). Krystallisiert aus Wasser mit 2 H_2O (GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 370). Die wasserhaltige Säure verliert das Krystallwasser langsam bei 80—100° unter vorherigem Flüssigwerden, schneller bei 110—120°; sie beginnt bei 50° zu schmelzen, wird bei 70—80° ganz flüssig und wird dann wieder fest (GR., TR., *B.* **31**, 370). Die wasserfreie Säure schmilzt bei **144,5°** (korr.) (GR., TR., *B.* **31**, 370), 145° (ZI., FR.), 143° (SA., KI.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (GR., TR., *B.* **31**, 370). 115 Tle. wasserfreie Säure lösen sich in 100 Tln. Wasser von 15° (GR., TR., *B.* **31**, 370). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Chloroform (ZI., BREUER, *A.* **226**, 54). — Liefert beim Erhitzen Phthalsäureanhydrid (Z., BR.), Phthalaldehydsäure (S. 666), Diphthalidyläther (Syst. No. 2510) und Diphthalyl (Syst. No. 2769) (GR., TR., *B.* **31**, 370). Wird durch Braunstein und Schwefelsäure (HE.), sowie durch alkal. Hypobromitlösung (GLOGAU, *M.* **25**, 394) zu Phthalsäure oxydiert. Wird von Natriumamalgam zu 2-Carboxy-mandelsäure (S. 511) reduziert (SCHERKS, *B.* **18**, 381). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure Phthalid-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H)}{CO}>O$ (Syst. No. 2619) (GR., TR., *B.* **31**, 373), bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und rotem Phosphor Homophthalsäure (Bd. IX, S. 857) (GR., TR., *B.* **31**, 375). Erwärmt man Phthalonsäure direkt oder nach dem Neutralisieren mit Soda mit einer konz. Lösung von Natriumdisulfit auf dem Wasserbade, dampft zur Trockne ein und säuert an, so erhält man Phthalaldehydsäure (GR., TR., *B.* **31**, 375; WEGSCHEIDER, BONDI, *M.* **26**, 1055). Beim Eindampfen von Phthalonsäure mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne bildet sich neben geringen Mengen einer hochschmelzenden Substanz α-Imino-2-carboxy-phenylessigsäure(?) (s. u.) (GR., TR., *B.* **31**, 371). Bei der Einw. von überschüssigem Hydroxylamin entstehen die Verbindung $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):N}{CO\text{———}O}$ (Syst. No. 4330) und Phthalimid (Syst. No. 3207) (GR., TR., *B.* **31**, 373). Wird durch methylalkohol. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Phthalsäure bezw. deren Ester übergeführt (WE., GLO., *M.* **24**, 929). Zerfällt bei längerem Kochen mit konz. Natronlauge teilweise in Benzoesäure und Oxalsäure (BAMBERGER, *A.* **288**, 137). Veresterung: WE., GLO., *M.* **24**, 921; WE., FRANKL, *M.* **28**, 106; WE., *M.* **29**, 531. Gibt in wäßr. Lösung mit Anilin eine bei 165° schmelzende Verbindung, die beim Kochen mit Toluol oder Xylol Anilin und CO_2 abgibt und in das Anil der Phthalaldehydsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:N\cdot C_6H_5}{CO_2H}$ oder $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NH\cdot C_6H_5)}{CO}>O$ (Syst. No. 1652) übergeht (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 97241; *Frdl.* **5**, 139; *C.* **1898** II, 524). Mit Äthylendiamin entsteht das Kondensationsprodukt

$$\begin{array}{l} H_2C-N{=\!=}C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H \\ \quad | \qquad\qquad | \\ H_2C-NH-CO \end{array}$$

(Syst. No. 3696); analog reagieren aromatische o-Diamine (MANUELLI, SILVESTRI, *G.* **34** I, 493; MANUELLI, MASELLI, *G.* **35** II, 572). Gibt beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. 3-Diäthylamino-phenol eine farblose Verbindung $C_{39}H_{47}O_6N_3$ (?) (s. bei 3-Diäthylamino-phenol, Syst. No. 1840), welche sich zu Tetraäthylrhodamin (Syst. No. 2933) oxydieren läßt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 87028, 89092; *Frdl.* **4**, 238, 239). Liefert beim Erhitzen mit Anthranilsäure über 200° die Verbindungen

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=\!=\!=}N}{CO-O-CO}>C_6H_4 \text{ (Syst. No. 4298) und } C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>N-C_6H_4\cdot CO_2H \text{ (Syst. No. 3214)}$$

(SPALLINO, *G.* **37** II, 152). Gibt in wäßr. Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 3696) (HENRIQUES, *B.* **21**, 1610). Übergießt man Phthalonsäure mit thiophenhaltigem Benzol und fügt konz. Schwefelsäure hinzu, so färbt sich letztere intensiv rot, nach dem Zusatz von Wasser bleibt das Benzol farblos (GR., TR., *B.* **31**, 371). Bestimmung der Phthalonsäure durch Titration mit $KMnO_4$ oder durch Messung des beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entwickelten Kohlenoxyds: BOSWELL, *Am. Soc.* **29**, 233.

$KC_9H_5O_5$. Krystalle (WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 933). — $K_2C_9H_4O_5$. Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (ZINCKE, BREUER, *A.* **226**, 55). — $CuC_9H_4O_5 + Cu(OH)_2 + 6\,H_2O$. Blaue Krystalle. Leicht löslich (ZI., BR.). — $Ag_2C_9H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag (ZI., BR.). — $BaC_9H_4O_5$ (bei 105°). Tafeln (aus Wasser) (SALWAY, KIPPING, *Soc.* **95**, 170). — $BaC_9H_4O_5 + 2\,H_2O$. Sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Wird gegen 200° wasserfrei und bleibt bei 230° unverändert (ZI., BR.; ZI., EGLY, *A.* **300**, 205).

α-Imino-2-carboxy-phenylessigsäure (?) $C_9H_7O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Eindampfen von Phthalonsäure mit konz., wäßr. Ammoniak zur Trockne, neben

geringen Mengen einer hochschmelzenden Substanz (GRAEBE, TRÜMPY, *B.* **31**, 371). — Gelbliche Masse. Schmilzt, rasch erhitzt, unter Aufblähen bei 110—120°; zersetzt sich aber schon bei längerem Erhitzen auf 90—100°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit intensiv gelber Farbe. Löst sich in konz. Salzsäure mit hellgelber Farbe; die Lösung in wenig Salzsäure scheidet auf Zusatz von Wasser die Iminoverbindung aus, die Lösung in viel Salzsäure bleibt auf Zusatz von Wasser klar, wird fast farblos und fluoresciert blau. Löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe.

2-Carboxy-phenylglyoxylsäuremethylester, Phenylglyoxylsäuremethylester-o-carbonsäure, Phthalonsäure-methylester-(2) $C_{10}H_8O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GLOGAU, *M.* **25**, 391. — *B.* Man sättigt eine absolut-methylalkoholische Lösung der Phthalonsäure mit Chlorwasserstoff, versetzt das ölige Reaktionsprodukt mit NH_3 bis zur alkal. Reaktion und säuert die vom Phthalonsäuredimethylester befreite ammoniakalische Lösung mit Salzsäure an (WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 925). Neben Phthalonsäuredimethylester aus Phthalonsäure mit Methylalkohol beim Kochen am Rückflußkühler oder Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° (W., G.), beim Erwärmen einer methylalkoholischen Suspension des Silbersalzes der Phthalonsäure mit Methyljodid (W., G.; vgl. W., FRANKL, *M.* **28**, 106), beim 6-stdg. Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der Phthalonsäure mit Methyljodid auf 100° (W., G.), aus Phthalonsäure in absol. Äther durch eine äther. Lösung von Diazomethan (W., G.). Entsteht auch bei der Halbverseifung des Phthalonsäuredimethylesters mit methylalkoholischem Kali oder methylalkoholischer Salzsäure (W., G.). — Krystalle mit 1 H_2O; wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei (W., G.). Schmilzt wasserhaltig bei 79—81°, entwässert bei 74—85° (W., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,5 \times 10^{-4}$ (SÜSS, *M.* **26**, 1340). — Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak das Imid des Phthalonsäure-amids-(2) neben reichlichen Mengen Phthalonsäure (GLOGAU, *M.* **25**, 391). Gibt mit Phenylhydrazin 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester (Syst. No. 3696) (G.).

Phthalonsäure-dimethylester $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine absolut-methylalkoholische Lösung von Phthalonsäure mit Chlorwasserstoff und behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Ammoniak, das den gleichzeitig entstandenen Phthalonsäuremonomethylester löst (WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 922). Weitere Bildungen s. bei Phthalonsäure-methylester-(2). — Krystalle (aus Methylalkohol). Rhombisch (v. LANG, *M.* **24**, 922; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 742). F: 66—68° (W., G.). — Bei der Halbverseifung mit methylalkoholischem Kali oder methylalkoholischer Salzsäure entsteht Phthalonsäure-methylester-(2) (WEGSCHEIDER, GLOGAU, *M.* **24**, 935, 936).

Phenylglyoxylsäure-o-carbonsäureamid, Phthalonsäure-amid-(1) $C_9H_7O_4N = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Lösen von Phthalonimid (Syst. No. 3237) in Alkali, neben Phthalonsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* **33**, 999). — Prismen oder Rhomboeder mit $1^1/_2$ H_2O (aus wenig Wasser), die bei 100° wasserfrei werden und bei 178—179° unter Aufschäumen schmelzen. — Wird von Natriumhypochlorit in Isatinsäure (Syst. No. 1916) übergeführt. — $AgC_9H_6O_4N$. Nadeln.

α-Imino-2-carboxy-phenylessigsäureamid, Imid des Phthalonsäure-amids-(2) $C_9H_8O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phthalonsäure-methylester-(2) (s. o.) und konz. wäßr. Ammoniak (GLOGAU, *M.* **25**, 392). — Nadeln (aus Wasser). F: 191—193°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit alkal. Hypobromitlösung Phthalsäure. — $NH_4C_9H_7O_3N_2$. Krystalle. Schwer löslich in ammoniakhaltigem Wasser. Zersetzt sich lebhaft über 200° und schmilzt bei 218—223°.

α-Oximino-2-carboxy-phenylessigsäurenitril, Oxim des Phthalonsäure-nitrils-(2) $C_9H_6O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid-o-carbonsäure (Bd. IX, S. 859) und Amylnitrit in absolut-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat (GYR, *B.* **40**, 1214). — Weiße bis graue Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 235° unter Schwarzfärbung.

2. ***2¹-Oxo-2-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2-Formyl-isophthalsäure, Benzaldehyd-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_9H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure auf 250°, neben der Anhydroverbindung $C_9H_4O_4$ (S. 860) (GRAEBE, BOSSEL, *B.* **26**, 1798) und dem Anhydrid der Hemimellitsäure $HO_2C \cdot C_6H_3 <{CO \atop CO}> O$ (Syst. No. 2620) (G., B., *A.* **290**, 215). Reinigung und Trennung von der 2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure durch Überführung in das α-Naphthylimid $C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1719) (LIEBERMANN, *B.* **30**, 697). — Krystalle. F: 162—165° (L.), 175—178° (G., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (G., B., *A.* **290**, 215). — Gibt mit α-Naphthylamin in kaltem Alkohol das α-Naphthylimid $C_{10}H_7 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Syst. No. 1719) (L.), mit Phenyl-

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $-CHO$, $-CO_2H$]

hydrazin in siedendem Alkohol das Phenylhydrazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Syst. No. 2050) (G., B., *A.* **290**, 215). — $BaC_9H_4O_5 + 2H_2O$. Krystalle (G., B., *A.* **290**, 215).

Anhydroverbindung $C_9H_4O_4$, wahrscheinlich $C_6H_3\langle$ (CO>O, —CH<O/O, CO>O) [Dilacton der 2-Dioxy-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3)]. *B.* s. S. 859 bei der Säure. — Schmilzt oberhalb 340°; schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (G., B., *B.* **26**, 1798; *A.* **290**, 216). — Mit Phenylhydrazin + Alkohol entsteht das Phenylhydrazon der Benzaldehyd-dicarbonsäure-(2.6) (Syst. No. 2050) (G., B.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_5$.

1. ***Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-[α-acetessigsäure]-(1), β-Oxo-α-[3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-buttersäure, α-[3.6-Dioxo-cyclohexa-dien-(1.4)-yl-(1)]-acetessigsäure, Chinon-α-acetessigsäure*** $C_{10}H_8O_5$ = $HC\langle{CO \cdot CH \atop CH \cdot CO}\rangle C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[2.4.5-Trichlor-3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-acetessigsäure-äthylester, Trichlorchinon-α-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_9O_5Cl_3 = C_6O_2Cl_3 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nach GRAEBE (*A.* **283**, 246) vielleicht β-{[2.4.5-Trichlor-3.6-dioxo-cyclo-hexadien-(1.4)-yl-(1)]-oxy}-crotonsäure-äthylester $C_{12}H_9O_5Cl_3 = C_6O_2Cl_3 \cdot O \cdot C(CH_3): CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — *B.* Man trägt die berechnete Menge feinen Natriumdrahts in die Lösung von 10 g Acetessigester in 100 ccm Benzol ein und gibt dann 18 g Chloranil hinzu; man filtriert, dampft das Benzol ab, bringt den Rückstand zum Krystallisieren und trennt die roten Krystalle des Trichlorchinonacetessigesters von den orangefarbenen des mitentstandenen 3.6-Dichlor-chinon-bis-[α-acetessigesters]-(2.5) (S. 935) (IKUTA, *J. pr.* [2] **45**, 65). — Rote Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer in Äther; löst sich in Alkalien mit blauer Farbe (IK.). — Wird von Zinkstaub und Schwefelsäure zu α-[3.4.6-Trichlor-2.5-dioxy-phenyl]-acetessigester (S. 1002) reduziert (IK.).

2. ***α'-Oxo-α-phenyl-bernsteinsäure, Phenyloxalessigsäure*** $C_{10}H_8O_5$ = $HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C \cdot C(C_6H_5):C(OH) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Oxalester und dann von Phenylessigsäureäthylester in ein Gemisch von alkoholfreiem Natriumäthylat und absol. Äther; man zersetzt die erhaltene Natriumverbindung mit verd. Schwefelsäure (W. WISLICENUS, *B.* **27**, 1092). — Öl. — Zerfällt bei der Destillation in CO und Phenylmalonsäurediäthylester (W.). — Gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Farbreaktion (W.). — $NaC_{14}H_{15}O_5$. Mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol durch Äther). Leicht löslich in kaltem Wasser und in warmem Alkohol (W.). — $Cu(C_{14}H_{15}O_5)_2$. Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188—189°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und Ligroin, sehr leicht in Alkohol und Benzol (W.). — Verbindung mit Triäthylamin $2C_{14}H_{16}O_5 + C_6H_{15}N$. Öl (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 50).

Äthylester-nitril, Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man gießt die Lösung von 4,6 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol in ein Gemisch aus 29,2 g Oxalester und 23,48 g Benzylcyanid (ERLENMEYER jun., *A.* **271**, 173). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 130° (E., *A.* **271**, 173), 129—130° (HESSLER, *Am.* **39**, 78). Kp_{20}: 206° (HESS.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und gewöhnlichem Äther (HESS.), schwer in absol. Äther (E., *A.* **271**, 174). Löslich in wäßr. Sodalösung, in Natronlauge und in Ammoniak; kann aus diesen Lösungen durch sofortigen Säurezusatz unverändert ausgefällt werden (E., *A.* **271**, 174). Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ dunkelmoosgrün gefärbt (E., *A.* **271**, 174). — Bei längerer Einw. des Alkalis bezw. des Ammoniaks tritt Zersetzung ein, in Benzylcyanid und Oxalsäure (E., *A.* **271**, 174) bezw. in Benzylcyanid und Oxamid (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 80; HESS.). Beim Erwärmen mit Mineralsäure entsteht zunächst die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH\langle{CO—CO \atop CO—NH}$ (Syst. No. 3237) und dann Phenylbrenztraubensäure (V., HEN., *A.* **282**, 76; vgl. E., *A.* **271**, 174); setzt man das Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 + 2 Tle. Wasser) längere Zeit fort, so erhält man neben Phenylbrenztraubensäure eine größere Menge α-Oxo-β.δ-diphenyl-γ-n-valerolacton (Syst. No. 2483) (E., ARBENZ, *A.* **333**, 228). Liefert mit Benzaldehyd bei 14-tägiger Einw. von konz. Salzsäure α-Oxo-β.γ-diphenyl-γ-butyrolacton (E., LUX, *B.* **31**, 2222). Beim Kochen mit Benzoylchlorid entsteht das Benzoat der Enolform (α'-Benzoyloxy-α-phenyl-maleinsäure-α'-äthylester-α-nitril) (S. 520) (V., HEN.). Durch Einw. von freiem Phenylhydrazin entstehen hauptsächlich Oxalsäurederivate des Phenylhydrazins; Phenylhydrazin in Eisessig erzeugt zwei isomere Phenylhydrazone (Syst. No. 2050) (E., *B.* **33**, 2592).

Oxim des Äthylester-nitrils, **α-Oximino-β-phenyl-β-cyan-propionsäure-äthylester, Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester-oxim** $C_{12}H_{12}O_3N_2 = NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 3 g Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (ERLENMEYER jun., *B.* **33**, 2594). — Zentimetergroße Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120°. Löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Wasser, Äther und Chloroform.

3. ***β-Oxo-β-phenyl-isobernsteinsäure, Benzoylmalonsäure, Acetophenon-ω.ω-dicarbonsäure*** bezw. ***β-Oxy-benzalmalonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(OH):C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 50 g Kupferbenzoylessigsäureäthylester und 16 g Chlorameisensäureäthylester (BERNHARD, *A.* **282**, 165). Aus Malonester, Benzoylchlorid und Natriumäthylat (CLAISEN, *A.* **291**, 72; vgl. BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 934). — Öl. Kp_{14}: 194—195° (CL.). Kp_{13}: 192—193°; Kp_{10}: 186—187° (KNOEVENAGEL, FABER, *B.* **31**, 2771). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt (BE.). — Zerfällt bei der Destillation mit Wasser in Benzoylessigsäureester, CO_2 und Alkohol (BE.). Verbindet sich in essigsaurer Lösung nicht mit diazotierter Anthranilsäure (BÜ., H.). — $Cu(C_{14}H_{15}O_5)_2$. Dunkelgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in absol. Alkohol (BE.).

Methylester-nitril, Benzoylcyanessigsäure-methylester $C_{11}H_9O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyanessigsäuremethylester und Benzoylchlorid durch Natriummethylat (BARTHE, *C. r.* **106**, 1417; *B.* **21** Ref., 529). — Prismen. F: 74°; löslich in Alkohol und Äther (B.). Die alkoh. Lösung wird von Ferrisalzen rot gefärbt (B.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in $CH_3\cdot OH$, CO_2 und ω-Cyan-acetophenon (S. 680) (B.). Die Silberverbindung liefert mit Methyljodid sowie mit Acetylchlorid die entsprechenden Derivate der Enolform, β-Methoxy- bezw. β-Acetoxy-α-cyan-zimtsäure-methylester (S. 521) (SCHMITT, *C. r.* **136**, 690; *Bl.* [3] **31**, 327). — $NaC_{11}H_8O_3N$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol; zersetzt sich bei 120—125° (B.). — $Ba(C_{11}H_8O_3N)_2 + H_2O$. Krystallwarzen (B.). — Verbindung mit Äthylamin $C_{11}H_9O_3N + C_2H_7N$ (SCH., *Bl.* [3] **31**, 333).

β-Imino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-methylester, β-Imino-α-cyan-hydrozimtsäure-methylester bezw. **β-Amino-β-phenyl-α-cyan-acrylsäure-methylester, β-Amino-α-cyan-zimtsäure-methylester** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben viel Ammoniumverbindung des Benzoylcyanessigsäuremethylesters bei der Einw. von NH_3 auf β-Acetoxy-α-cyan-zimtsäure-methylester (S. 521) (SCHMITT, *C. r.* **136**, 690; *Bl.* [3] **31**, 331). In quantitativer Ausbeute durch Einw. von NH_3 auf β-Methoxy- oder β-Propyloxy-α-cyan-zimtsäure-methylester (S. 521) (SCH.). — Nadeln. F: 181—182°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Wasser und Äther.

β-Methylimino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-methylester, β-Methylimino-α-cyan-hydrozimtsäure-methylester bezw. **β-Methylamino-β-phenyl-α-cyan-acrylsäure-methylester, β-Methylamino-α-cyan-zimtsäure-methylester** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf β-Propyloxy-α-cyan-zimtsäure-methylester (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 342). — F: 128,5°.

β-Äthylimino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-methylester, β-Äthylimino-α-cyan-hydrozimtsäure-methylester bezw. **β-Äthylamino-β-phenyl-α-cyan-acrylsäure-methylester, β-Äthylamino-α-cyan-zimtsäure-methylester** $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_2H_5):C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf β-Methoxy- oder β-Propyloxy-α-cyan-zimtsäure-methylester (SCHMITT, *C. r.* **136**, 691; *Bl.* [3] **31**, 343). — Blättchen. F: 123—124°.

Äthylester-nitril der Benzoylmalonsäure, Benzoylcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt die Lösung von 2,4 g Natrium in 30 g absol. Alkohol mit 20 g Benzoylessigsäureäthylester und leitet dann Chlorcyan hindurch bis zu neutraler Reaktion der Lösung; man säuert an und schüttelt mit Äther aus (HALLER, *C. r.* **101**, 1271; *Bl.* [2] **45**, 271). Man mischt absol.-alkoh. Lösungen von je 1 Mol.-Gew. Cyanessigester und Natriumäthylat und gibt $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzoylchlorid zu (H., *C. r.* **105**, 170; *J.* **1887**, 1640). Beim Eintropfen von Benzoylchlorid in eine abgekühlte Lösung von Cyanessigester und Chinolin, neben einer bei 178° schmelzenden Verbindung (MICHAEL, ECKSTEIN, *B.* **38**, 52). — Stark lichtbrechende Prismen. F: 40,5—41° (H., *C. r.* **105**, 170; *J.* **1887**, 1640), 39° (M., E.). Löslich in Alkohol, Äther und Soda; die alkoh. Lösung wird von Ferrisalzen intensiv rot gefärbt (H., *C. r.* **101**, 1271; *Bl.* [2] **45**, 271). Reagiert sauer; liefert krystallinische Calcium- und Bariumverbindungen (H., *C. r.* **101**, 1271; *Bl.* [2] **45**, 271). — Zerfällt beim Kochen mit sehr viel Wasser in CO_2, Alkohol und ω-Cyan-acetophenon (H., *C. r.* **101**, 1272; *Bl.* [2] **45**, 271). Bei mehrmonatigem Stehen mit gesättigter absol.-

alkoholischer Salzsäure entstehen CO_2, NH_4Cl, Essigester und Benzoesäureäthylester (H., *C. r.* **101**, 1272; *Bl.* [2] **45**, 271). Die Silberverbindung liefert mit CH_3I β-Methoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester (S. 522) (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1592).

β-Imino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester, β-Imino-α-cyan-hydrozimtsäure-äthylester bezw. **β-Amino-β-phenyl-α-cyan-acrylsäure-äthylester, β-Amino-α-cyan-zimtsäure-äthylester** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf die alkoh. Lösung der β-Alkyloxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1593; SCHMITT, *C. r.* **136**, 691). Aus Natriumcyanessigester in Alkohol und Benzonitril auf dem Wasserbad (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 590). — Platten (aus Alkohol). F: 125° (H., B.; SCH.; A., I., TH.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol (H., B.). — Liefert mit methylalkoholischer Kalilauge Benzoesäure und Malonsäure, beim Stehen mit konz. Schwefelsäure Benzoylessigsäureamid (A., I., TH.).

β-Methylimino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester, β-Methylimino-α-cyan-hydrozimtsäure-äthylester bezw. **β-Methylamino-β-phenyl-α-cyan-acrylsäure-äthylester, β-Methylamino-α-cyan-zimtsäure-äthylester** $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot CH_3):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methylamin auf β-Methoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 343). — F: 104—105°.

β-Äthylimino-β-phenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester, β-Äthylimino-α-cyan-hydrozimtsäure-äthylester bezw. **β-Äthylamino-β-phenyl-α-cyan-acrylsäure-äthylester, β-Äthylamino-α-cyan-zimtsäure-äthylester** $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_2H_5):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylamin auf β-Methoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 343). — F: 90—91°.

2-Nitro-benzoylmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{15}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dinatriummalonsäurediäthylester und 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzoylchlorid (BISCHOFF, RACH, *B.* **17**, 2796). Beim Behandeln von 2-Nitro-β-[2-nitro-benzoyloxy]-benzalmalonsäure-diäthylester $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (S. 522) mit Natriumäthylat (B., R.). — *Darst.:* BISCHOFF, *A.* **251**, 360. — Große dünne sechsseitige Prismen (aus Alkohol). F: 54° (unkorr.) (B., R.). Unlöslich in Wasser, löslich in Soda (B., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,1\times 10^{-4}$ (WALDEN, *B.* **24**, 2031). Elektrische Leitfähigkeit der Kalium- und Natriumverbindung: WALDEN. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt (B., R.). — Liefert mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2.4-Dioxy-chinolin und 4-Oxy-2-äthoxy-chinolin (Syst. No. 3137) (B.). Beim Behandeln einer Lösung des Esters in absol. Alkohol mit Zinkblech und Chlorwasserstoff entstehen 4-Oxy-2-äthoxy-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3352), neben anderen Produkten (B.). Gibt mit Natriumäthylat eine Natriumverbindung $NaC_{14}H_{14}O_7N$ (B., R.). — $KC_{14}H_{14}O_7N$. Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol) (B.). — $Fe(C_{14}H_{14}O_7N)_3$. Ziegelroter Niederschlag. Leicht löslich mit roter Farbe in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwerer in CS_2, unlöslich in Ligroin (B.).

2-Nitro-benzoylmalonsäure-äthylester-nitril, 2-Nitro-benzoylcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4.CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Auf eine absolut-alkoholische Lösung von Natriumcyanessigester läßt man eine äther. Lösung von 2-Nitro-benzoylchlorid einwirken (MAVROJANNIS, *C. r.* **132**, 1054). — Prismatische Krystalle. F: 89°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol; löslich in Sodalösung.

3-Nitro-benzoylmalonsäure-äthylester-nitril, 3-Nitro-benzoylcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der der vorhergehenden Verbindung (M., *C. r.* **132**, 1054). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Äther; löslich in Sodalösung.

4-Nitro-benzoylmalonsäure-äthylester-nitril, 4-Nitro-benzoylcyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der der beiden vorangehenden Verbindungen (M., *C. r.* **132**, 1054). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser; löslich in Sodalösung.

[2-Nitro-benzoyl]-brommalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{14}O_7NBr = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CBr(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2-Nitro-benzoylmalonsäure-diäthylesters und Brom (BISCHOFF, RACH, *B.* **17**, 2793). — Prismen (aus Alkohol). F: 72°.

4. ***2-Carboxy-benzoylessigsäure, Benzoylessigsäure-o-carbonsäure, Acetophenon-2.ω-dicarbonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Lösen von Phthalidenessigsäure („Phthalylessigsäure") $C_{10}H_6O_4$ (Syst. No. 2619) in überschüssiger kalter Natronlauge (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 1553). — Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 90° und zerfällt dabei in CO_2 und Acetophenon-carbonsäure-(2); auch durch Kochen mit Wasser oder Alkalien erfolgt diese Zerlegung (G., M., *B.* **10**, 1553). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegen-

wart von überschüssigem Natriumdicarbonat: DALY, C. **1907** II, 67. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung entsteht β-[2-Carboxy-phenyl]-hydracrylsäure (S. 516) (G., M., B. **10**, 1558, 2202). Geht beim Stehen mit konz. Schwefelsäure in Phthalidenessigsäure über (G., B. **17**, 2526). Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4330) (G., B. **16**, 1993). — $Ag_2C_{10}H_6O_5$. Feinkörnig-krystallinischer Niederschlag (G., M., B. **10**, 1553).

$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot O\\C(CH_2\cdot CO_2H){=}N\end{cases}$

2-Carboxy-benzoylessigsäurenitril, 2-Cyanacetyl-benzoesäure, ω-Cyan-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. B. Bei längerem Kochen der Benzoylcyanessigsäureäthylester-o-carbonsäurealkylester (S. 928) mit viel Wasser (MÜLLER, A. ch. [7] **1**, 498). — F: 136—138°.

5. ***2-Carboxy-phenylbrenztraubensäure, 2-Carboxy-benzylglyoxylsäure, Phenylbrenztraubensäure-o-carbonsäure*** bezw. ***α-Oxy-β-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure, α-Oxy-zimtsäure-o-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(OH)\cdot CO_2H$. B. Das Bleisalz entsteht beim Versetzen einer heißen Lösung des Natriumsalzes der Isocumarin-carbonsäure-(3) $C_6H_4\begin{cases}CH{:}C\cdot CO_2Na\\CO\cdot O\end{cases}$ (Syst. No. 2619) mit Bleizucker (BAMBERGER, KITSCHELT, B. **25**, 1142). — $PbC_{10}H_6O_5$. Niederschlag.

6. ***[2-Carboxy-phenyl]-formyl-essigsäure, α-Formyl-homophthalsäure*** bezw. ***β-Oxy-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure, Oxymethylen-homophthalsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(CHO)\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C({:}CH\cdot OH)\cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{12}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. B. Aus Homophthalsäuredimethylester und Ameisensäuremethylester bei der Einw. von Natrium in absolut-ätherischer Lösung (DIECKMANN, MEISER, B. **41**, 3261). — Öl. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine violette Färbung. — Geht beim Stehen in Isocumarin-carbonsäure-(4)-methylester $C_6H_4\begin{cases}C(CO_2\cdot CH_3){:}CH\\CO\text{———}O\end{cases}$ (Syst. No. 2619) über. Durch längeres Schütteln einer ätherischen Suspension der trocknen Natriumverbindung mit 3-Nitro-benzoylchlorid erhält man das hochschmelzende 3-Nitro-benzoat; löst man dagegen den Dimethylester in der berechneten Menge n-Kalilauge und schüttelt die frisch bereitete Lösung mit 3-Nitro-benzoylchlorid, so erhält man das niedrigschmelzende Isomere (S. 522). — $NaC_{12}H_{11}O_5$. Krystallinisches Pulver. Mäßig leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $Cu(C_{12}H_{11}O_5)_2$. Hellgrüne Krystalle (aus Benzol). F: 124°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr wenig in Äther.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. B. Aus Homophthalsäurediäthylester und Ameisensäureäthylester durch Einw. von Natrium auf die absolut-ätherische Lösung (DIECKMANN, MEISER, B. **41**, 3259). — Dickflüssiges Öl (nicht rein erhalten). Besitzt stark saure Eigenschaften; liefert eine intensiv blauviolette Reaktion mit $FeCl_3$. — Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen über in Isocumarin-carbonsäure-(4)-äthylester; dieselbe Verbindung bildet sich aus den Alkalisalzen in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Erwärmen mit konz. Salzsäure und etwas Eisessig entsteht Isocumarin-carbonsäure-(4). Durch Einw. von überschüssigem konz. wäßr. Ammoniak entsteht 1-Oxy-isochinolin-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3340). Mit Methylamin entsteht 2-Methyl-isochinolon-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3366). Durch Einw. von Anilin bei Zimmertemperatur oder bei kurzem Kochen bildet sich Anilinomethylenhomophthalsäureäthylester (Syst. No. 1654). Bei längerem Kochen mit überschüssigem Anilin erhält man 2-Phenyl-isochinolon-carbonsäure-(4)-äthylester. Mit Benzoldiazoniumchlorid und Kaliumacetat in Alkohol erhält man 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 3696).

7. ***Benzol-essigsäure-(4)-oxalylsäure-(1), p-Phenylen-essigsäure-glyoxylsäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$.

2(?)-Nitro-benzol-essigsäure-(4)-oxalylsäure-(1) $C_{10}H_7O_7N = HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CO_2H$. B. Man erhitzt 4-Chloracetyl-benzylcyanid (S. 706) mit rauchender Salpetersäure 1—2 Stdn. auf 70—100° (KUNCKELL, B. **41**, 3049). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 214°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Chloroform, Ligroin und CS_2. Die Lösungen in Alkalien sind blau, die in Ammoniak gelb. — Liefert bei der Oxydation Nitroterephthalsäure.

8. ***2[1]-Oxo-2-äthyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4-Acetyl-isophthalsäure, Acetophenon-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{10}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_3(CO_2H)(CO_2H)(CO\cdot CH_3)$ [Strukturformel: Benzolring mit CO_2H, $CO\cdot CH_3$ und HO_2C]

5-Brom-4-acetyl-isophthalsäure, 6-Brom-acetophenon-dicarbonsäure-(2.4) $C_{10}H_7O_5Br = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-phthalid-carbonsäure-(6)-bromessigsäure-(3) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2621) mit 1 Mol.-Gew. Barythydrat und viel Wasser (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 172). — Krystalle (aus HCl-haltigem Wasser). F: 224—225° (Gelbfärbung). Zerfließlich in Aceton. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Benzol und Chloroform. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 4-Äthyl-isophthalsäure.

Dimethylester $C_{12}H_{11}O_5Br = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Brom-4-acetyl-isophthalsäure und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff unter Kühlung (Z., FR., *A.* **293**, 172). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 114—115°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Äther und Benzol, schwer in kaltem Benzin.

5-Brom-4-dichloracetyl-isophthalsäure, ω.ω-Dichlor-6-brom-acetophenon-dicarbonsäure-(2.4) $C_{10}H_5O_5Cl_2Br = CHCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CO_2H)_2$. *B.* Beim Auflösen von 2.2-Dichlor-7-brom-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(5) (S. 824) in Soda (Z., FR., *A.* **293**, 147). — Krystalle (aus Salpetersäure, D: 1,4). F: 226—227° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Salpetersäure, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Eisessig. — Verliert mit Alkalien Chlor.

5-Brom-4-trichloracetyl-isophthalsäure, ω.ω.ω-Trichlor-6-brom-acetophenon-dicarbonsäure-(2.4) $C_{10}H_4O_5Cl_3Br = CCl_3 \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2.2-Dichlor-7-brom-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(5) (S. 824), suspendiert in Wasser und Chlorkalklösung (Z., FR., *A.* **293**, 147). Bei mehrstündigem Stehen von 2.2-Dichlor-4-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6) (Syst. No. 1456) mit Chlorkalklösung (Z., FR.). — Oktaeder (aus heißer Salpetersäure, D: 1,4). F: 235°. Schwer löslich in Wasser, verdünnten Säuren, Benzol und Chloroform, leicht in Äther und heißem Eisessig. — Zerfällt mit Alkalien in Chloroform und 6-Brom-trimellitsäure (Bd. IX, S. 978). Beständig gegen CrO_3 und HNO_3.

Dimethylester $C_{12}H_8O_5Cl_3Br = CCl_3 \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Brom-4-trichloracetyl-isophthalsäure und methylalkoholischer Salzsäure (Z., FR., *A.* **293**, 149). — Krystalle (aus Benzin). F: 169°. Leicht löslich in Benzol und Methylalkohol, schwer in Benzin.

9. ***4-Methyl-2-carboxy-benzoylameisensäure, 4-Methyl-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 5-Methyl-phthalonsäure***[1] $C_{10}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1,5 g [5-Methyl-phthalonsäure]-imid (Syst. No. 3237) mit 15 ccm konz. Salzsäure auf 110—120° (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3552). — Kleine Krystalle (aus wenig Wasser). F: ca. 103°. — Gibt beim Erwärmen mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade hellgelbe Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 213°. — $Ag_2C_{10}H_6O_5$. Weißer Niederschlag.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_5$.

1. ***γ-Oxo-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, Benzoylbernsteinsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt in eine Lösung von 2,5 g Natrium in 30 g absol. Alkohol erst 20 g Benzoylessigsäureäthylester und darauf 12 g Chloressigsäureäthylester ein und erwärmt dann im Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **47**, 273). — Dickflüssig. Kp_{10}: 192—193° (RUHEMANN, HEMMY, *Soc.* **71**, 334); Kp_{160}: 260—265° (P.). D_{24}^{24}: 1,1404 (R., H.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und den üblichen Lösungsmitteln (P.). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (P.; R., H.). Ultraviolette Absorptionsspektra: BALY, DESCH, *Soc.* **87**, 781. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Barytwasser in Bernsteinsäure, Benzoesäure und Alkohol (P.). Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Benzoylpropionsäure, CO_2 und Alkohol gespalten (P.). — Mit konz. wäßr. Ammoniak entsteht Succinimid (R., H.). Mit Bromessigester + Natriumäthylat entsteht β-Benzoyl-tricarballylsäureester $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 928) (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 313). — $NaC_{15}H_{17}O_5$. Amorph. Mäßig löslich in Alkohol (P.).

2. ***α-Oxo-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, α-Oxo-γ-phenyl-brenzweinsäure, Benzyloxalessigsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Oxalester und Hydrozimtsäureester in Gegenwart von Natrium bezw. Natriumäthylat (W. WISLICENUS,

[1]) Bezifferung der Phthalonsäure in diesem Handbuch s. S. 857.

MÜNZESHEIMER, *B.* **31**, 554). — Farbloses Öl. Auch bei stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar (W., M.). Die alkoholische Lösung wird von $FeCl_3$ tiefrot gefärbt (W., M.). — Spaltet sich bei 200° in CO und Benzylmalonsäurediäthylester (Bd. IX, S. 869) (W., M.). Liefert beim Kochen mit der 6-fachen Menge 2n-Schwefelsäure Benzylbrenztraubensäure (S. 699) (W., M.; W., *B.* **31**, 3134). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entstehen der Äthylester der 1-Phenyl-4-benzyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696) und das Phenylhydrazon des Benzyloxalessigsäurediäthylesters (Syst. No. 2050) (W., M.). — $Cu(C_{15}H_{17}O_5)_2$. Grüne Nädelchen (aus Alkohol). F: 136—138° (W., M.).

3. ***γ-Oxo-γ-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, β-Benzoyl-isobernsteinsäure, Phenacylmalonsäure, Propiophenon-ω.ω-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und ω-Brom-acetophenon in Alkohol; man verseift den Ester durch Stehenlassen mit 6%iger Kalilauge in der Kälte (BISCHOFF, *B.* **16**, 1044; KUES, PAAL, *B.* **18**, 3324). Durch Verseifen der Phenacylcyanessigsäure (s. u.) mit verd. Natronlauge im Wasserbad, neben größeren Mengen β-Benzoyl-propionsäure (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 937; *A. ch.* [8] **15**, 506). — Nädelchen (aus Wasser). F: 174° (BOU.); schmilzt unter Aufschäumen bei 178—179° (K., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in kochendem Wasser oder Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (K., P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,5\times10^{-3}$ (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 202). Acidität der sauren Salze (S.). Die 5%ige wäßr. Lösung des Kaliumsalzes wird durch $BaCl_2$, $CaCl_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$ und Bleiacetat gefällt (BOU.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und β-Benzoyl-propionsäure (K., P.). Läßt sich durch Natriumamalgam in neutraler Lösung in das Lacton der β-[α-Oxy-benzyl]-isobernsteinsäure (Syst. No. 2619) überführen (BOU.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Alkalien und verd. Säuren in CO_2 und β-Benzoyl-propionsäure (BOU.). — $Ag_2C_{11}H_8O_5$. Nädelchen (aus Wasser) (K., P.).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der β-Benzoyl-isobernsteinsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **50**, 526). Eine weitere Bildung s. bei der Säure. — Öl. — Liefert mit Hydrazin in wenig Alkohol unter Kühlung 6-Oxo-3-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3696).

Mononitril, Phenacylcyanessigsäure $C_{11}H_9O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von Phenacylcyanessigsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. 5%iger Kalilauge; man säuert sofort an und schüttelt mit Äther aus (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 184). Durch Auflösen von β-Benzoyl-acrylsäure in der äquivalenten Menge 10%iger KCN-Lösung und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure nach 24-stdg. Stehen (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 936; *A. ch.* [8] **15**, 504). — Tafeln (aus Wasser) mit 1 H_2O. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 69° (KL.), 70° (B.) und nach dem Entwässern bei 99—100° (KL.), 103° (B.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (KL.). Die 4%ige wäßr. Lösung des Natriumsalzes wird durch $AgNO_3$, Mercuriacetat, $CuSO_4$ und Bleiacetat gefällt (B.). Die 1%ige Lösung gibt dagegen nur mit Mercuriacetat einen Niederschlag (B.). — Die Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler Lösung führt zum Lacton des β-[α-Oxy-benzyl]-isobernsteinsäure-mononitrils $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CN\\ \quad\quad O\text{———}CO\end{array}$ (Syst. No. 2619) (B.). Liefert beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft nach dem Ansäuern einen stickstoffhaltigen indigoblauen Körper (KL.). Bei der Verseifung von Phenylcyanessigsäure mit verd. Natronlauge im Wasserbad entstehen β-Benzoyl-isobernsteinsäure (s. o.), β-Benzoyl-propionsäure und ein stark gefärbter Körper (B.). — Ammoniumsalz. Schwer löslich in konz. Ammoniak (B.). — $NaC_{11}H_8O_3N + 3H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (KL.). — $AgC_{11}H_8O_3N$. Niederschlag (KL.). — $Ba(C_{11}H_8O_3N)_2 + 2^1/_2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (KL.).

Methylester-nitril, Phenacylcyanessigsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Zusammenbringen einer äther. Lösung von ω-Brom-acetophenon mit Natriumcyanessigsäuremethylester, neben Diphenacylcyanessigsäure-methylester (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 182). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 54°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Wasser. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge β-Benzoyl-propionsäure.

Äthylester-nitril, Phenacylcyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon und 2 Mol.-Gew. Natriumcyanessigester in Alkohol, neben wenig Diphenacylcyanessigsäure-äthylester (THORPE, *Soc.* **91**, 1005; vgl. KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 173, 179). — Blättchen (aus Äther oder Alkohol). F: 54°; kaum löslich in Ligroin, löslich in Chloroform, Benzol und Aceton (KL.). — Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit viel Wasser in Alkohol und Phenacylcyanessigsäure (KL.). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumacetat γ-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester (TH.).

γ-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester bezw. γ-Amino-γ-phenyl-α-cyan-vinylessigsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw.

$C_6H_5 \cdot C(NH_2):CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst Phenacylcyanessigester (S. 865) in geschmolzenem trocknem Ammoniumacetat und erhitzt 15 Minuten auf einem Sandbad zum Sieden (THORPE, *Soc.* **91**, 1007). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°. Unlöslich in Benzol, Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht β-Benzoyl-propionsäure. Gibt mit kalter konz. Schwefelsäure 1.4-Diamino-naphthalin-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1907).

4. ***β-Oxo-γ-phenyl-propan-a.a-dicarbonsäure, Phenacetylmalonsäure*** bezw. ***β-Oxy-γ-phenyl-a-propylen-a.a-dicarbonsäure, β-Oxy-γ-phenyl-äthylidenmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH):C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben β-Phenacetoxy-γ-phenyl-äthylidenmalonsäure-diäthylester (S. 523) aus Phenylessigsäurechlorid und Natriummalonsäureester (SCHOTT, *B.* **29**, 1986). — *Darst.* 69,5 g Malonsäureester werden mit 10 g Natrium und dann mit 33,6 g Phenylessigsäurechlorid unter Eiskühlung versetzt; dann wird jedesmal die Hälfte des vorher zugesetzten Chlorids und Natriums zugefügt, bis man zuletzt bis zu 0,6 g Natrium und 2,1 g Phenylessigsäurechlorid gelangt ist; die Umsetzung dauert eine Woche (METZNER, *A.* **298**, 376). — Öl. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (M.). Siedet auch im Vakuum unzersetzt (SCH.). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt (SCH.). Löslich in verd. Natronlauge mit intensiv gelber Farbe (SCH.). — Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) entsteht Methylbenzylketon (Bd. VII, S. 303); mit alkoh. Kali bezw. konz. wäßr. Ammoniak tritt Spaltung in Phenylessigsäure und Malonsäure bezw. deren Amide ein (M.). Mit Phenylhydrazin in absol. Äther entsteht Phenacetyl-phenylhydrazin, 1-Phenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) und Malonsäureester (SCH.). — $NaC_{15}H_{17}O_5$. Hochgelb. Krystallinisch. F: 218—221° (Zers.) (SCH.).

β-Imino-γ-phenyl-a-cyan-buttersäure bezw. **β-Amino-γ-phenyl-a-cyan-crotonsäure** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 20 g des β-Imino-γ-phenyl-a-cyan-buttersäure-äthylester (S. 867) mit einer Lösung von 4 g Natrium in Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 13). — Prismen (aus Alkohol). F: 138° (Zers.). Löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — Zerfällt oberhalb ihres Schmelzpunktes in CO_2 und β-Imino-γ-phenyl-buttersäure-nitril (S. 699). Gibt mit konz. Schwefelsäure 1.3-Diamino-naphthalin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907). — $AgC_{11}H_9O_2N_2$. Mikrokrystallinischer Niederschlag.

Phenacetylcyanessigsäure-methylester, γ-Phenyl-a-cyan-acetessigsäure-methylester $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyanessigsäuremethylesters und Phenylessigsäurechlorid (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1594). Beim Kochen von β-Imino-γ-phenyl-a-cyan-buttersäure-äthylester (S. 867) mit methylalkoholischem Kali, neben β-Imino-γ-phenyl-a-cyan-buttersäure-methylester (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 11). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 53° (BE., TH.), 61° (H., BL.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol (H., BL.). — Das Silbersalz gibt mit Methyljodid β-Methoxy-γ-phenyl-a-cyan-crotonsäure-methylester (S. 523) (H., BL.).

β-Imino-γ-phenyl-a-cyan-buttersäure-methylester bezw. **β-Amino-γ-phenyl-a-cyan-crotonsäure-methylester** $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf die alkoh. Lösung des β-Methoxy- oder β-Äthoxy-γ-phenyl-a-cyan-crotonsäure-methylesters (S. 523) (HALLER, BLANC, *C. r.* **130**, 1594). Beim Kochen von β-Imino-γ-phenyl-a-cyan-buttersäure-äthylester mit methylalkoholischem Kali, neben Phenacetylcyanessigsäure-methylester (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 10). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 98° (BE., TH.), 101—102° (H., BL.). — Wird durch konz. Schwefelsäure in 1.3-Diamino-naphthalin-carbonsäure-(2)-methylester verwandelt (BE., TH.).

Phenacetylcyanessigsäure-äthylester, γ-Phenyl-a-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man suspendiert Natriumcyanessigester in trocknem Äther und fügt Phenacetylchlorid hinzu (HALLER, *C. r.* **107**, 105; SMITH, THORPE, *Soc.* **91**, 1902). — Prismen (aus Alkohol). F: 26°; Kp_{20}: 178° (S., TH.). Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine tiefrote Färbung; zersetzt Alkalicarbonate (S., TH.). — Das Ammoniumsalz liefert beim schnellen Erhitzen unter 29 mm Druck auf 150° Phenylacetamid und Phenacetylcyanessigsäureamid (S., TH.). Das Silbersalz gibt mit C_2H_5I a-Äthyl-γ-phenyl-a-cyan-acetessigsäure-äthylester und β-Äthoxy-γ-phenyl-a-cyan-crotonsäure-äthylester (S., TH.). Phenacetylcyanessigsäureäthylester gibt bei kurzem Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig 1-Phenyl-3-benzyl-4-cyan-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3696) (S., TH.). — $NH_4C_{13}H_{12}O_3N + H_2O$. Nadeln, welche bei 100° neben Wasser auch NH_3 verlieren (S., TH.). — $AgC_{13}H_{12}O_3N$. Weißer Niederschlag (H.; S., TH.). — $Ba(C_{13}H_{12}O_3N)_2$ (H.).

β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester bezw. **β-Amino-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester** $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigester in Alkohol mit Benzylcyanid, neben anderen Produkten (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1916). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 125°. Löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther. — Liefert mit methylalkoholischem Kali Malonsäure und Phenylessigsäure. Mit konz. Schwefelsäure in der Kälte entsteht 1.3-Diamino-naphthalin-carbonsäure-(2)-äthylester. Gibt mit Natriumäthylat und CH_3I in Alkohol β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-valeriansäure-äthylester (S. 869) (A., TH., *Soc.* **89**, 1922).

Phenacetylcyanessigsäure-amid, γ-Phenyl-α-cyan-acetessigsäure-amid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben Phenylessigsäureamid, beim schnellen Erhitzen des Ammoniumsalzes des Phenacetylcyanessigsäureäthylesters auf 150° unter 29 mm Druck (SMITH, THORPE, *Soc.* **91**, 1904). — Blättchen (aus Alkohol). F: 167°. $FeCl_3$ färbt tiefrot. — Wird durch siedendes wäßr. Kali langsam in Phenylessigsäure und Malonsäure gespalten.

5. ***β-[2-Carboxy-benzoyl]-propionsäure, Propiophenon-2.ω-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Anhydroverbindung $C_{11}H_8O_4$ (s. u.) entsteht, neben Äthindiphthalid $\left[OC\!<\!\frac{C_6H_4}{O}\!>\!C:CH-\right]_2$ (Syst. No. 2770) und 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (Isoäthindiphthalid, Bd. VIII, S. 482), bei 1-stündigem Erhitzen von 3 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 3 Tln. Bernsteinsäure und 1 Tl. Natriumacetat auf 240° bis 250°; man kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus; aus der wäßr. Lösung krystallisiert beim Erkalten die Anhydroverbindung, die beim Kochen mit Wasser oder Alkalien β-[2-Carboxy-benzoyl]-propionsäure liefert (ROSER, *B.* **17**, 2770). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 100° in die Anhydroverbindung um. — $Ag_2C_{11}H_8O_5$. Pulver. Unlöslich in Wasser. — $CaC_{11}H_8O_5$. Pulver (aus Wasser + Alkohol). — $BaC_{11}H_8O_5$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Anhydroverbindung $C_{11}H_8O_4$, wahrscheinlich $C_6H_4\!<\!\frac{}{CO\cdot O}\!>\!C\!<\!\frac{}{O\cdot CO\cdot CH_2}\!>\!CH_2$ (Dilacton der γ.γ-Dioxy-γ-[2-carboxy-phenyl]-buttersäure). *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 120° und zersetzt sich bei 240°; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol (ROSER, *B.* **17**, 2771). — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoff und Phosphor γ-[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure (R., *B.* **18**, 3119). Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und Ansäuern mit Salzsäure in β-Phthalidyl-propionsäure $C_6H_4\!<\!\frac{CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H}{CO}\!>\!O$ (Syst. No. 2619) überführen (R., *B.* **17**, 2773). Gibt beim Erwärmen mit verd. Ammoniak Äthylidenphthalimidin-ω-carbonsäure $C_6H_4\!<\!\frac{C:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}{CO}\!>\!NH$ (Syst. No. 3366) und beim Verdampfen mit starkem alkoholischem Ammoniak die bei 205° schmelzende Verbindung $C_{11}H_9O_3N$ (s. u.) (R., *B.* **18**, 3119). Zerfällt beim Kochen in CO_2 und Äthylidenphthalid $C_6H_4\!<\!\frac{C:CH\cdot CH_3}{CO}\!>\!O$ (Syst. No. 2464) (R., *B.* **18**, 3118). Geht durch Kochen mit Wasser oder Alkalien in β-[2-Carboxy-benzoyl]-propionsäure (s. o.) über (R., *B.* **17**, 2771).

Verbindung $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4\!<\!\frac{}{CO\cdot NH}\!>\!C\!<\!\frac{}{O\cdot CO\cdot CH_2}\!>\!CH_2$ (?) („Phthalimidyl-propiolacton"). *B.* Aus der Anhydroverbindung der Propiophenon-2.ω-dicarbonsäure (s. o.) beim Verdampfen mit starkem alkoh. Ammoniak (ROSER, *B.* **18**, 3120). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 205° unter Rotfärbung und Zersetzung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. Löst sich leicht in Alkalien. — Erwärmt man die Lösung in NH_3 mit Salzsäure, so entsteht Äthylidenphthalimidin-ω-carbonsäure $C_6H_4\!<\!\frac{C:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}{CO}\!>\!NH$ (Syst. No. 3366). Beim Abdampfen mit HCl wird die Anhydroverbindung der Propiophenon-2.ω-dicarbonsäure zurückgebildet.

6. ***β-[4-Carboxy-benzoyl]-propionsäure, Propiophenon-4.ω-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-p-Toluyl-propionsäure (S. 712) in sehr verd. wäßr. Lösung durch Oxydation mit $KMnO_4$ im Wasserbad (LIMPRICHT, DOLL,

A. **312**, 113). — Voluminöse flockige Massen (aus heißem Wasser). Schmilzt unscharf bei 246° (bei 230° gelbbraune Färbung). Leicht löslich in Alkohol. — $Ag_2C_{11}H_8O_5$. Krystalle (aus heißem Wasser). — $BaC_{11}H_8O_5$. Weiße Krystallwarzen.

7. ***β-Oxo-β-o-tolyl-isobernsteinsäure, o-Toluylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, o-Toluylcyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{13}O_3N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und o-Toluylsäurechlorid (HALLER, *C. r.* **107**, 105; ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 585). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 35,2° (H.), 37° (A., I., TH.). Kp_{20}: 180—181° (A., I., TH.). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther (H.). Gibt mit Ferrisalzen Rotfärbung (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniumacetat β-Imino-β-o-tolyl-α-cyan-propionsäure-äthylester (A., I., TH.). — $Ca(C_{13}H_{12}O_3N)_2 + 4H_2O$. Nädelchen (H.).

β-Imino-β-o-tolyl-α-cyan-propionsäure-äthylester bezw. **β-Amino-β-o-tolyl-α-cyan-acrylsäure-äthylester** $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigester in Alkohol mit o-Toluylsäurenitril entsteht im geschlossenen Rohr bei 120° die Natriumverbindung, die man durch verd. Salzsäure zersetzt (ATKINSON, INGHAM, THORPE, *Soc.* **91**, 579, 585). Aus o-Toluyl-cyanessigsäure-äthylester mit 10 Tln. trocknem geschmolzenem Ammoniumacetat im geschlossenen Rohr bei 120° (A., I., TH.). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit methylalkoh. Kali o-Toluylsäure und Malonsäure. Gibt beim Lösen in kalter konz. Schwefelsäure 1.3-Diamino-naphthalin-carbonsäure-(2)-äthylester.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_5$.

1. ***δ-Oxo-δ-phenyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α-Benzoyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = HO_2C\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumbenzoylessigester und β-Jod-propionsäureester (FICHTER, BAUER, *B.* **31**, 2001). — Öl. Kp_{12}: 200—210°. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoh. Lösung die (nicht in reinem Zustand erhaltene) α-[α-Oxy-benzyl]-glutarsäure, die bei 125° in δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad O\text{———————}CO \end{array}$$

(Syst. No. 2619) übergeht.

2. ***δ-Oxo-δ-phenyl-butan-α.β-dicarbonsäure, γ-Benzoyl-brenzweinsäure, Phenacylbernsteinsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von γ-Benzal-β-phenacyl-buttersäure (S. 781) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung, neben Benzoesäure (STAUDINGER, *C.* **1903** II, 944; VORLÄNDER, *B.* **36**, 2340; V., ST., *A.* **345**, 222). Beim Kochen von α-Benzoyl-tricarballylsäure-triäthylester (S. 928) mit starker Salzsäure (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 313). — Nädelchen (aus heißem Eisessig oder aus Äther + Petroläther). F: 156—157° (E.), 160° (ST.), 160—161° (V., ST.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther (V., ST.). — Geht beim Erhitzen im Vakuum in ihr Anhydrid

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad \rangle O \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2\cdot CO \end{array}$$

(Syst. No. 2494) über (ST.; V., ST.; vgl. E.). — Bleisalz. Weiß. Löslich in viel Essigsäure (V., ST.).

3. ***β-Benzoyl-glutarsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Man kocht die Anhydroverbindung $C_{12}H_{10}O_4$ (s. u.) mit verd. Natronlauge, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus (FITTIG, SALOMON, *A.* **314**, 62). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei 122° unter Abspaltung von Wasser. Leicht löslich in Äther und Chloroform, sehr wenig in CS_2, unlöslich in Ligroin. — Geht erst bei mehrstündigem Erhitzen auf die Schmelztemperatur vollständig in die Anhydroverbindung über. — $Ag_2C_{12}H_{10}O_5$. — $CaC_{12}H_{10}O_5$. — $BaC_{12}H_{10}O_5 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Anhydroverbindung $C_{12}H_{10}O_4$, wahrscheinlich von nebenstehender Formel (Dilacton der β-[α.α-Dioxy-benzyl]-glutarsäure).

$$\begin{array}{l} \qquad\quad O\cdot CO\cdot CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad | \\ C_6H_5\cdot C\text{———}CH \\ \qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \qquad\quad O\cdot CO\cdot CH_2 \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Tricarballylsäure auf 150° bis 160° (FITTIG, *B.* **30**, 2147) oder mit tricarballylsaurem Natrium auf 135—140° (F.; F., SALOMON, *A.* **314**, 58). Aus β-Benzoyl-glutarsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf die Schmelztemperatur (F., S., *A.* **314**, 63). — Blätter (aus Chloroform + Ligroin oder aus absol. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (BRUHNS, *A.* **314**, 60; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 652). F: 137° (F.). Löslich in heißem Chloroform und heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und CS_2 (F., S.). — Geht beim Kochen mit verd. Natronlauge in β-Benzoyl-glutarsäure über (F., S.).

4. ***γ-Oxo-α-phenyl-butan-α.β-dicarbonsäure, α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriumacetessigester und Phenylbromessigester in absol. Alkohol (Rügheimer, *B.* **14**, 430; Weltner, *B.* **17**, 71), neben wenig α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-α-äthylester (s. u.) (W.); man verseift den Diäthylester durch Kali in der Kälte (W.). — Blätter. F: 120—121° (W.). — $K_2C_{12}H_{10}O_5$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (W.).

α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-α-äthylester $C_{14}H_{16}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 132,5° (Weltner, *B.* **17**, 72). — Geht beim Erhitzen auf 158° in α-Phenyl-lävulinsäure-äthylester (S. 709) über (W., *B.* **17**, 72; **18**, 790). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit Barytwasser α-Phenyl-lävulinsäure (S. 709) (W., *B.* **17**, 72).

α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-α'-äthylester $C_{14}H_{16}O_5 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen von Phenylbromessigsäure mit Natriumäthylat und dann mit Natriumacetessigsäureäthylester (W., *B.* **18**, 790). — Blätter (aus Wasser). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich nicht bei 200°. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser α-Phenyl-lävulinsäure. — $AgC_{14}H_{15}O_5$. Krystallkörner (aus Wasser).

α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{16}H_{20}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 75—76° (W., *B.* **17**, 71). — Läßt sich durch Behandeln mit Natriumamalgam in schwach alkal. Lösung und Ansäuern mit Salzsäure in α-Phenyl-γ-valerolacton-β-carbonsäure $\begin{array}{l}C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot O \\ HO_2C \cdot CH \text{——} CH \cdot CH_3\end{array}$ (Syst. No. 2619) überführen (W., *B.* **18**, 791). Bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak entstehen der Äthylester und das Amid der 2-Methyl-4-phenyl-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3366) (W., *B.* **18**, 794; Emery, *A.* **260**, 153). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Essigsäure und Phenylbernsteinsäure (Rügheimer, *B.* **14**, 430). Beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit Barytwasser entsteht α-Phenyl-lävulinsäure (W., *B.* **17**, 72).

α-Phenyl-α'-acetyl-bernsteinsäure-α'-äthylester-α-nitril, α-[α-Cyan-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_3N = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Benzal-acetessigsäure-äthylester (S. 731) in Alkohol und wäßr. KCN (Ruhemann, *Soc.* **85**, 1456). — Gelbes Öl. Nicht destillierbar. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge α-Phenyl-lävulinsäure (S. 709) und Phenylbernsteinsäure. Liefert mit kalter konz. Schwefelsäure 2-Methyl-4-phenyl-pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3366).

5. ***β-Oxo-γ-phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, α-Methyl-α-phenyl-aceton-α'.α'-dicarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester bezw. **β-Amino-γ-methyl-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester** $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(NH_2):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäureester (S. 867) mit Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (Atkinson, Thorpe, *Soc.* **89**, 1922). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. — Liefert mit methylalkoholischem Kali Malonsäure und α-Phenyl-propionsäure. Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte 2.4-Diamino-1-methyl-naphthalin-carbonsäure-(3)-äthylester.

6. ***δ-Oxo-δ-phenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, α-Methyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure, Methyl-phenacyl-malonsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Mononitril, Methylphenacylcyanessigsäure $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Man verseift den Methylphenacylcyanessigsäuremethylester (s. u.) durch 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali in der Kälte (Klobb, *Bl.* [3] **15**, 775; *A. ch.* [7] **10**, 198). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 172° unter Violettfärbung; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Xylol.

Methylester-nitril, Methylphenacylcyanessigsäure-methylester $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Phenacylcyanessigsäuremethylesters (S. 865) mit Methyljodid in Methylalkohol (Klobb, *A. ch.* [7] **10**, 198). — Nadeln (aus Wasser). F: 113°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Äther und Schwefelkohlenstoff.

7. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-α-acetyl-propionsäure, α-[2-Carboxy-benzyl]-acetessigsäure, Benzylacetessigsäure-o-carbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[2-Carboxy-benzyl]-acetessigester, Benzylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure $C_{14}H_{16}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen

von 1 Tl. Phthalylacetessigester $C_6H_4\langle{}^{C=C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{CO>O}$ (Syst. No. 2620), gelöst in 15 Tln. Eisessig, mit Zinkstaub (BÜLOW, *A.* **236**, 191). — Nadeln. F: 92°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Eisessig (B., *A.* **236**, 191). — Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Alkohol, CO_2 und Benzylaceton-o-carbonsäure (S. 712) (B., *A.* **236**, 192). Reagiert mit Hydrazin unter Bildung von 3-Methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3696); analog verläuft die Reaktion mit Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin unter Bildung ringförmiger Verbindungen (B., *B.* **38**, 1906). Kondensiert sich in Eisessiglösung in Gegenwart von HCl mit Resorcin zu 7-Oxy-4-methyl-3-[2-carboxy-benzyl]-cumarin (Formel I) (Syst. No. 2624), mit Phloroglucin zu 5.7-Dioxy-4-methyl-3-[2-carboxy-benzyl]-

I. $HO-C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)=C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}_{O-CO}$ II. $HO-C_6H_2(OH)\langle{}^{C(CH_3)=C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}_{O-CO}$

cumarin (Syst. No. 2625), mit Pyrogallol zu 7.8-Dioxy-4-methyl-3-[2-carboxy-benzyl]-cumarin (Formel II) (Syst. No. 2625) (B., SIEBERT, *B.* **38**, 482).

8. ***β-Oxo-γ-o-tolyl-propan-α.α-dicarbonsäure, o-Tolacetylmalonsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-γ-o-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester bezw. **β-Amino-γ-o-tolyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester** $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumcyanessigester und o-Tolubenzylcyanid in Alkohol auf dem Wasserbade (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1699). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. Unlöslich in Alkalicarbonat. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischem Kali o-Tolylessigsäure und Malonsäure. Liefert mit kalter konz. Schwefelsäure 5.7-Diamino-1-methyl-naphthalin-carbonsäure-(6)-äthylester (Syst. No. 1907).

9. ***β-Oxo-γ-m-tolyl-propan-α.α-dicarbonsäure, m-Tolacetylmalonsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-γ-m-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester bezw. **β-Amino-γ-m-tolyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester** $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Tolubenzylcyanid und Natriumcyanessigester in Alkohol auf dem Wasserbade (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1703). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. — Gibt beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali m-Tolylessigsäure und Malonsäure. Liefert mit kalter konz. Schwefelsäure 5.7-Diamino-2-methyl-naphthalin-carbonsäure-(6)-äthylester (Syst. No. 1907).

10. ***β-Oxo-γ-p-tolyl-propan-α.α-dicarbonsäure, p-Tolacetylmalonsäure*** $C_{12}H_{12}O_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-γ-p-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester bezw. **β-Amino-γ-p-tolyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester** $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Tolubenzylcyanid und Natriumcyanessigester in Alkohol auf dem Wasserbade (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **91**, 1707). — Platten (aus Alkohol). F: 117°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischem Kali p-Tolylessigsäure und Malonsäure. Liefert mit kalter konz. Schwefelsäure 1.3-Diamino-7-methyl-naphthalin-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1907).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_5$.

1. ***δ-Oxo-α-phenyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure, α-Phenyl-α'-acetyl-glutarsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Äthylester der β-Chlor-hydratropasäure (Bd. IX, S. 525) und Natriumacetessigester (FICHTER, MERCKENS, *B.* **34**, 4175). — Öl. Kp_{11}: 189°. — Beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht α-Phenyl-glutarsäure.

2. ***α-Oxo-α-phenyl-pentan-γ.γ-dicarbonsäure, α-Äthyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure, Äthyl-phenacyl-malonsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von ω-Brom-acetophenon in ein abgekühltes Gemisch von Natriumäthylmalonsäurediäthylester und absol. Äther; man verseift durch konz. überschüssiges alkoh. Kali zunächst in der Kälte und schließlich durch Erwärmen auf dem Wasserbade (DITTRICH, PAAL, *B.* **21**, 3453). — Krystallisiert aus den meisten Lösungsmitteln in Nädelchen oder Blättchen (D., P.), aus Chloroform + Ligroin mit $^1/_2$ Mol. Chloroform (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1259). Schmilzt bei 150°, dabei in CO_2 und

α-Äthyl-β-benzoyl-propionsäure zerfallend (D., P.; E.). Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroin (D., P.). — Reagiert mit Phenylhydrazin in Äther unter Bildung lediglich ihres Bis-phenylhydrazinsalzes, in Eisessig unter Bildung von 6-Oxo-5-äthyl-1.3-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3696) (E.). — $(NH_4)_2C_{13}H_{12}O_5$. Amorph (D., P.). — $K_2C_{13}H_{12}O_5$. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (D., P.). — Silbersalz. Blätter (aus Wasser) (D., P.). — $CaC_{13}H_{12}O_5 + H_2O$. Blättchen (D., P.).

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe bei der Säure. — Dickes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (DITTRICH, PAAL, *B.* **21**, 3453).

Mononitril, Äthylphenacylcyanessigsäure $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von Äthylphenacylcyanessigsäureäthylester (s. u.) mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (KLOBB, *Bl.* [3] **15**, 773). — Nadeln (aus Eisessig). F: 193°. Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther. — $AgC_{13}H_{12}O_3N$. Krystallpulver (aus heißem Wasser).

Äthylester-nitril, Äthylphenacylcyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumphenacylcyanessigester und Äthyljodid in Gegenwart von wenig absol. Alkohol in der Wärme (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 199). — Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (KL.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 649). F: 64°. Sehr löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3. ***β-Oxo-α-phenyl-pentan-γ.γ-dicarbonsäure,*** ***Äthyl-phenacetyl-malonsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, α-Phenacetyl-α-cyan-buttersäure-äthylester, α-Äthyl-γ-phenyl-α-cyan-acetessigsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem trocknen Silbersalz des Phenacetylcyanessigsäureäthylesters (S. 866) und Äthyljodid in wasserfreiem Äther, neben β-Äthoxy-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester (S. 523) (SMITH, THORPE, *Soc.* **91**, 1905). — Zähes farbloses Öl. Kp_{20}: 190—191°. Unlöslich in Alkalien. — Zerfällt beim Kochen mit methylalkoholischem Kali in Phenylessigsäure und Äthylmalonsäure.

4. ***δ-Oxo-β-phenyl-pentan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-acetonyl-isobernsteinsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei 7-stdg. Kochen von 20 g Phenyldihydroresorcylsäuremethylester (S. 826) mit 55 g krystallinischem Barythydrat und 400 g Wasser (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 321). — Schmilzt bei 115°, dabei in CO_2 und β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure zerfallend. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{13}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

5. ***β-Äthyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Aus Acetophenon und Malonester in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat, neben anderen Produkten (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 140° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, Äther, leicht in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt β-Benzoyl-n-valeriansäure (S. 716). Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure. Bildet bei der trocknen Destillation mit Kalk Acetophenon. Reagiert mit Phenylhydrazin in Eisessig unter Bildung des Phenylhydrazons $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$ (Syst. No. 2050), in Äther unter Bildung des Bis-phenylhydrazinsalzes dieses Hydrazons.

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Farblose Flüssigkeit. $D_4^{22,1}$: 1,1012; $n_\alpha^{22,1}$: 1,49555 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1258).

6. ***δ-Oxo-β-phenyl-pentan-α.γ-dicarbonsäure, β-Phenyl-α-acetyl-glutarsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester-nitril, β-Phenyl-α-acetyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_3N = NC\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzalcyanacetamidacetessigsäureäthylester (S. 930) durch HCl (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 333). — F: 152—154°.

7. ***β-Oxo-γ-phenyl-pentan-α.α-dicarbonsäure, α-Äthyl-α-phenyl-aceton-α'.α'-dicarbonsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-n-capronsäure-äthylester bezw. **β-Amino-γ-äthyl-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester** $C_{15}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot C(NH_2):C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-buttersäure-äthylester (S. 867) mit Natriumäthylat und Äthyljodid (ATKINSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1926). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 60°. Leicht löslich in Benzol. — Liefert mit methylalkoh. Kali Malonsäure und α-Phenyl-buttersäure. Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte 2.4-Diamino-1-äthyl-naphthalin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 1907).

8. ***γ-Oxo-β-benzyl-butan-α.β-dicarbonsäure, α-Benzyl-α-acetyl-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetbernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 801), Natriumäthylat und Benzylchlorid (CONRAD, *B.* **11**, 1058). — Siedet bei 310°. $D_{15}^{16,5}$: 1,088.

9. ***1-Methyl-benzol-[α-isobuttersäure]-(4)-oxalylsäure-(3), Iregenondicarbonsäure, Irigenondicarbonsäure*** $C_{13}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-tägigem Stehen einer Lösung von „Trioxydehydroiren" $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CO\\ CH(CH_2\cdot OH)-O\end{matrix}$ (Syst. No. 2510) in Soda mit einer stark verd. Lösung von $KMnO_4$ unter zeitweiligem Zusatz von etwas Essigsäure (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2684; vgl. T., *B.* **31**, 810). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 227°; leicht löslich in Alkohol und Äther (T., K.). — Wird von $KMnO_4$ zunächst zu Iregenontricarbonsäure $HO_2C\cdot CO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (S. 929), dann zu Joniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$ (Bd. IX, S. 983) oxydiert (T., K.).

[Formel: Benzolring mit CH_3, $CO\cdot CO_2H$ und $(CH_3)_2C\cdot CO_2H$]

6. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{16}O_5$.

1. ***α-Oxo-α-phenyl-hexan-γ.γ-dicarbonsäure, α-Propyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure, Propyl-phenacyl-malonsäure*** $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CO_2H)_2$.

Mononitril, Propylphenacylcyanessigsäure $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des Propylphenacylcyanessigsäureäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (KLOBB, *Bl.* [3] **15**, 776). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 188—189° zu einer violetten Flüssigkeit. Unlöslich in Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

Methylester-nitril, Propylphenacylcyanessigsäure-methylester $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methylalkohol). F: 88° (KLOBB, *Bl.* [3] **17**, 410 Anm.).

Äthylester-nitril, Propylphenacylcyanessigsäure-äthylester $C_{16}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumphenacylcyanessigsäureäthylester und Propyljodid in Gegenwart von wenig absol. Alkohol in der Wärme (KLOBB, *Bl.* [3] **15**, 776). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 48—49° (KLOBB, *Bl.* [3] **17**, 410 Anm.).

2. ***α-Benzyl-β-acetyl-glutarsäure*** $C_{14}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***α-Form*** $C_{14}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen der Anhydroverbindung $C_{14}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 134° (s. u.) mit starken Basen (FITTIG, STERNBERG, *A.* **314**, 36). — Die Salze liefern beim Zerlegen durch Säuren die Anhydroverbindung $C_{14}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 134° zurück. — $Ag_2C_{14}H_{14}O_5$. — $CaC_{14}H_{14}O_5 + 2H_2O$. — $BaC_{14}H_{14}O_5 + 2H_2O$.

Anhydroverbindung $C_{14}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 134°, wahrscheinlich von nebenstehender Formel (α-Dilacton der α-Benzyl-β-[α.α-dioxy-äthyl]-glutarsäure). *B.* Entsteht neben der Anhydroverbindung $C_{14}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 169° bei andauerndem Kochen der Anhydroverbindung $C_{14}H_{12}O_4$ der α-Benzal-β-acetyl-glutarsäure (S. 874) mit Essigsäure und Zinkstaub (F., ST., *A.* **314**, 33). — Krystalle (aus Benzol). F: 134°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton und in verd. Essigsäure, weniger in Äther, schwer in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot CO\cdot O\\ HC\text{——}C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot CO\cdot O\end{matrix}$$

b) ***β-Form*** $C_{14}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen aus der Anhydroverbindung $C_{14}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 169° (s. u.) beim Kochen mit starken Basen (F., ST., *A.* **314**, 37). — Die Salze liefern beim Zerlegen durch Säuren die Anhydroverbindung $C_{14}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 169° zurück. — $Ag_2C_{14}H_{14}O_5$. — $CaC_{14}H_{14}O_5 + 2^1/_2H_2O$. — $BaC_{14}H_{14}O_5 + 4H_2O$.

Anhydroverbindung $C_{14}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 169°, wahrscheinlich von nebenstehender Formel (β-Dilacton der α-Benzyl-β-[α.α-dioxy-äthyl]-glutarsäure). *B.* s. o. bei der Anhydroverbindung $C_{14}H_{14}O_4$ vom Schmelzpunkt 134°. — Quadratische Platten (aus Chloroform), Blättchen (aus Alkohol). F: 169°; etwas schwerer löslich als die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 134° in Alkohol,

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\cdot CO\cdot O\\ HC\text{——}C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot CO\cdot O\end{matrix}$$

Aceton, Chloroform, Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroin; löslich in verd. Essigsäure (F., St., *A.* **314**, 37).

c) ***Derivat der α-Benzyl-β-acetyl-glutarsäure*** $C_{14}H_{16}O_5 = HO_2C.CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ***von dem nicht feststeht, ob es von der α-Form oder von der β-Form abzuleiten ist.***

Anhydroverbindung $C_{14}H_{12}O_4Br_2$ **der α-Brom-α-[α-brom-benzyl]-β-acetyl-glutarsäure,** wahrscheinlich von nebenstehender Formel (Dilacton der α-Brom-α[α-brom-benzyl]-β-[α.α-dioxy-äthyl]-glutarsäure). *B.* Aus der Anhydroverbindung $C_{14}H_{12}O_4$ der α-Benzal-β-acetyl-glutarsäure (S. 874) durch Bromaddition (Fittig, Sternberg, *A.* **314**, 32). — Nadeln. F: 163° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in CS_2 und Ligroin.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CHBr \cdot BrC \cdot CO \cdot O \\ \qquad\qquad HC \text{———} C \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad H_2C \cdot CO \cdot O \end{array}$$

7. **α-Oxo-ζ-methyl-α-phenyl-heptan-γ.γ-dicarbonsäure, α-Isoamyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure, Isoamyl-phenacyl-malonsäure** $C_{16}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht, wenn man Isoamylmalonsäureester, gelöst in absol. Äther, mit Natrium versetzt und zu der gut gekühlten Lösung ω-Brom-acetophenon in kleinen Portionen hinzufügt; man verseift den Ester mit alkoh. Kali auf dem Wasserbad (Paal, Hoffmann, *B.* **23**, 1500). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Eisessig, unlöslich in Ligroin und kaltem Benzol. — Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht β-Methyl-η-phenyl-heptan (Bd. V, S. 454). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung α-Isoamyl-β-[α-oxy-benzyl]-isobernsteinsäure (S. 519). — $NH_4C_{16}H_{19}O_5$. Nadeln. F: 165°. Mäßig löslich in Wasser. — Dikaliumsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

Diäthylester $C_{20}H_{28}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Dickes Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar (Paal, Hoffmann, *B.* **23**, 1500).

8. **Oxo-dicarbonsäure** $C_{27}H_{42}O_5$ (aus Cholesterin) s. Syst. No. 4729c.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_5$.

1. ***β-Oxo-δ-phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, Cinnamoylmalonsäure*** $C_{12}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Cinnamoylcyanessigsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Dicinnamoylcyanessigsäureäthylester (S. 921) aus Natriumcyanessigester und Zimtsäurechlorid (Haller, *C. r.* **107**, 104). — Nadeln. F: 104°.

2. ***Acetyl-benzoyl-brenztraubensäure*** $C_{12}H_{10}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$.

ms-[Iminocyanmethyl]-benzoylaceton, „Dicyan-benzoylaceton" $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(:NH) \cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in die absol.-alkoh. Lösung von Benzoylaceton in Gegenwart von Natriumäthylat (W. Traube, Sander, *A.* **332**, 157). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 118°. Die aus Benzol erhältlichen Krystalle sind von etwas dunklerer Farbe und schmelzen bei 121°. — $C_{12}H_{10}O_2N_2 + H_2S$. *B.* Beim Sättigen der absol.-alkoh. Lösung von „Dicyan-benzoylaceton" mit H_2S (W. T., S., *A.* **332**, 158). Gelbe Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 182° (Zers.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_5$.

1. ***α-Oxo-α-phenyl-γ-amylen-β.γ-dicarbonsäure, Äthyliden-benzoyl-bernsteinsäure*** $C_{13}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{17}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriumbenzoylessigester (S. 674) und α-Chlor-crotonsäureester (Bd. II, S. 415) (Ruhemann, *Soc.* **71**, 327). — Hellgelbes Öl. Kp_{10}: 195—200°. D_{15}^{15}: 1,1361. n_D^{15}: 1,524.

2. ***3-Phenyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{13}H_{12}O_5$ = $C_6H_5\cdot HC\langle{}^{CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H}_{CH_2 \text{———} CO}$ oder ***2-Phenyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_{13}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot HC\langle{}^{CH(CO_2H)\cdot CH_2}_{CH(CO_2H)\cdot CO}$.

Dimethylester $C_{15}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot C_5H_5(:O)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Trimethylester der γ-Phenyl-butan-α.β.δ-tricarbonsäure (Bd. IX, S. 984) durch $NaO\cdot CH_3$ (STOBBE, R. FISCHER, *A.* **315**, 239). — Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 94°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, sehr wenig in siedendem Petroläther. Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung tief kirschrote Färbung. Löslich in Natronlauge oder Sodalösung. — Beim Erwärmen mit 10°/$_0$iger Natronlauge auf dem Wasserbade wird γ-Phenyl-butan-α.β.δ-tricarbonsäure (F: 199—200°) gebildet. Beim Erhitzen mit 30°/$_0$iger Schwefelsäure auf dem Sandbade entsteht 2-Phenyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1). — $NaC_{15}H_{15}O_5$. — $Cu(C_{15}H_{15}O_5)_2 + C_2H_5\cdot OH$. F: 145—147°.

Semicarbazon des Dimethylesters $C_{16}H_{19}O_5N_3 = C_6H_5\cdot C_5H_5(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163° (ST., R. F., *A.* **315**, 241).

3. **α-Benzal-β-acetyl-glutarsäure** $C_{14}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in Form ihrer Salze beim Kochen der Anhydroverbindung (s. u.) mit starken Basen (FITTIG, STERNBERG, *A.* **314**, 31). — Beim Zerlegen der Salze mit Säuren wird die Anhydroverbindung $C_{14}H_{12}O_4$ zurückgebildet. — $Ag_2C_{14}H_{12}O_5$. — $CaC_{14}H_{12}O_5 + 1^1/_2H_2O$. — $BaC_{14}H_{12}O_5 + H_2O$.

Anhydroverbindung $C_{14}H_{12}O_4$, wahrscheinlich von nebenstehender Formel (Dilacton der α-Benzal-β-[α.α-dioxy-äthyl]-glutarsäure). *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von tricarballylsaurem Natrium, Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd auf 120—130° (F., ST., *B.* **30**, 2145; *A.* **314**, 28).

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot O \\ \quad\quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ \quad\quad H_2C\cdot CO\cdot O \end{array}$$

Entsteht auch aus dem Natriumsalz der β-Acetyl-glutarsäure, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 120° (F., ROTH, *A.* **314**, 39). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162° (F., ST., *A.* **314**, 30). Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, CS_2, Ligroin und Wasser (F., ST., *A.* **314**, 30). Reagiert neutral (F., ST., *B.* **30**, 2145). — Wird von Natriumcarbonat auch beim Kochen nicht angegriffen (F., ST., *A.* **314**, 30). Bei andauerndem Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub entstehen zwei isomere Anhydroverbindungen $C_{14}H_{14}O_4$ von α-Benzyl-β-acetyl-glutarsäure (S. 872) (F., ST., *A.* **314**, 34). Addiert Brom unter Bildung einer Verbindung $C_{14}H_{12}O_4Br_2$ (S. 873) (F., ST., *A.* **314**, 32).

4. **4 oder 2-Phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2 oder 4)** $C_{15}H_{16}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot HC\langle{}^{CH(CO_2H)\cdot CO}_{CH_2-CH(C_6H_5)}\rangle CH_2$ oder $C_6H_5\cdot HC\langle{}^{CH(CO_2H)\cdot CO}_{CH_2\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)}\rangle CH_2$.

Dimethylester $C_{17}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot C_6H_7(:O)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 30 g des Trimethylesters der β-Carboxymethyl-β'-phenyl-pimelinsäure (Bd. IX, S. 985) mit 50 ccm Toluol und 4,5 g Natrium und wenig Methylalkohol bei 90—120° (MEERWEIN, *A.* **360**, 339). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 139—140°. Unlöslich in Wasser, Äther, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig; unlöslich in NaOH. Die alkoh. Lösung des Dimethylesters gibt mit $FeCl_3$ zunächst keine Färbung, erst bei längerem Erwärmen tritt intensiv blauviolette Färbung auf; dieselbe Färbung mit $FeCl_3$ zeigt die alkoh. Lösung des kurze Zeit über den Schmelzpunkt erwärmten Dimethylesters. — Gibt bei der Behandlung mit Alkalien β-Carboxymethyl-β'-phenyl-pimelinsäure. Beim Kochen mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler entsteht 3-Phenyl-cyclohexanon-(5)-essigsäure-(1) (S. 737).

5. **Oxo-carbonsäuren** $C_{16}H_{18}O_5$.

1. ***α-Propyl-β-phenyl-α-acetyl-glutaconsäure*** $C_{16}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2H)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{20}H_{26}O_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch von α-Propyl-acetessigester und Phenylpropiolsäureester (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 784). — Flüssig. Kp_{10}: 203—206°.

2. ***β-Phenyl-α.γ.γ-triacetyl-buttersäure*** $C_{16}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{18}H_{22}O_5 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Infolge der Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen erscheint das Auftreten diastereoisomerer Formen möglich. Nach RABE, ELZE (*A.* **323**, 95) kommt indessen für die beiden unter a) und b) aufgeführten Formen auch die Konstitution:

$\frac{CH_3}{HO}>C<\frac{CH_2 \text{———} CO}{CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5)}>CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ [1-Methyl-3-phenyl-2-äthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester] oder

$\frac{CH_3}{HO}>C<\frac{CH_2 \text{———} CO}{CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5)}>CH \cdot CO \cdot CH_3$ [1-Methyl-3-phenyl-4-äthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester] in Betracht. Ob die beiden Formen stereoisomer oder strukturisomer sind, ist ungewiß. (Vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2153.)

a) Höherschmelzende Form (Acetessigester-Benzalacetylaceton) $C_{18}H_{22}O_5 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Man trägt unter Kühlung einige Tropfen Diäthylamin in ein Gemisch von 3 g ms-Benzal-acetylaceton und 2,1 g Acetessigester ein und läßt 24 Stdn. stehen (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 86). — F: 156°; fast unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ (K., W., *A.* **281**, 86). — Beim Kochen mit verd. Kalilauge (K., W., *A.* **281**, 86) oder verd. Schwefelsäure (K., *B.* **36**, 2153) entsteht 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 392). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf den in Chloroform suspendierten Ester wird neben geringen Mengen 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) ein zähflüssiges gelbliches Öl, das bei 225—226° unter 17 mm Druck siedet, gebildet (K., *B.* **36**, 2153).

b) Niedrigerschmelzende Form (Acetylaceton-Benzalacetessigester) $C_{18}H_{22}O_5 = (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Acetylaceton und α-Benzal-acetessigester bei Gegenwart von Diäthylamin (K., *B.* **36**, 2152). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123°. — Verhält sich gegen Chlorwasserstoff wie die höherschmelzende Form.

δ-Methylimino-β-phenyl-α.γ-diacetyl-n-capronsäure-äthylester bezw. β-Phenyl-γ-[α-methylamino-äthyliden]-α.γ-diacetyl-buttersäure-äthylester $C_{19}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3):C(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus molekularen Mengen Acetylaceton-monomethylimid (Bd. IV, S. 57) und α-Benzal-acetessigester auf dem Wasserbade (K., *B.* **36**, 2186). — Schuppen. F: 205°. Bei mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol sinkt der Schmelzpunkt auf 198°. Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform. — Die Überführung in ein Dihydropyridinderivat gelingt nicht.

6. **Dehydrocholsäure** $C_{24}H_{34}O_5$ s. bei Cholsäure, Syst. No. 4866.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. 5.7.8-Trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8)-carbonsäure-(2), 5.7.8-Triketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_6O_5$,

I. $OC \text{—} CO \text{—}$ [Benzolring] $\text{—} CO_2H$ / $H_2C \text{—} CO \text{—}$ II. $HO \cdot C \text{—} CO \text{—}$ [Benzolring] $\text{—} CO_2H$ / $HC \text{—} CO \text{—}$

s. Formel I, ist desmotrop mit 7-Oxy-5.8-dioxo-naphthalin-dihydrid-(5.8)-carbonsäure-(2), 3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6), s. Formel II, S. 1006.

6.6-Dichlor-4-brom-5.7.8-triketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_3O_5Cl_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet wiederholt Chlor in 2-Chlor-8-brom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) (S. 1006), suspendiert in 80 Tln. Chloroform, ein und läßt einige Tage unter öfterem Umschütteln stehen (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 140). Man sättigt in 15 Tln. Eisessig suspendierte 2.8-Dibrom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) mit Chlor, läßt 12 Stdn. stehen, entfernt den Eisessig und rührt den Rückstand mit konz. Salzsäure an (Z., F.). — Nadeln mit 1 H_2O. Schmilzt oberhalb 160° und verkohlt gegen 200° unter Aufbrausen. Leicht löslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Benzin und Chloroform. — Wird durch $SnCl_2$ + heißen

$OC \text{—} CO \text{—}$ [Benzolring] $\text{—} CO_2H$ / $Cl_2C \text{—} CO \text{—}$ [Benzolring, Br]

Eisessig in ein Produkt übergeführt, das beim Stehen seiner Lösung in verd. Natronlauge an der Luft 2-Chlor-8-brom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) zurückliefert. In verd. Salzsäure, Natriumacetat, Soda, auch Eisessig oder Salpetersäure (D: 1,4) oder schon beim Stehen mit Wasser entsteht 2.2-Dichlor-4-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6) (S. 1024).

2. [3-Oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure, Indonylmalonsäure $C_{12}H_8O_5$ = $C_6H_4\langle{}^{CO}_{C\cdot CH(CO_2H)_2}\rangle CH$

Äthylester-nitril, Indonylcyanessigester $C_{14}H_{11}O_3N = O:C_9H_5\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bromindon (Bd. VII, S. 384) und Natriumcyanessigester in stark gekühlter alkoh. Lösung (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2431). — Hellbraune Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 124°. Sehr wenig löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. Die Lösung in Natriumalkoholat ist rot.

[2-Chlor-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure-diäthylester, [Chlor-indonyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{15}O_5Cl = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2}\rangle CCl$. *B.* Aus Dichlorindon und Natriummalonester bei kurzer Einw. in der Kälte (LIEBERMANN, *B.* **32**, 262, 916). Aus 2-Chlor-1-äthoxy-3-oxo-inden und Malonester bei Gegenwart von Natriumäthylat (GLAWE, *B.* **35**, 2940). — Krystalle (aus Alkohol). — Durch kurzes Kochen mit feuchtem Silberoxyd in Alkohol entsteht $\alpha.\beta$-Bis-[2-chlor-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-äthan-$\alpha.\alpha.\beta.\beta$-tetracarbonsäure-tetraäthylester (S. 942) (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2419). Mit Äthylamin in Alkohol entsteht schon in der Kälte das Monoäthylimid des 2-Chlor-indandions-(1.3) (Bd. VII, S. 696) (L., W.). Analog reagiert Benzylamin (L., W.).

[2-Chlor-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure-äthylester-nitril, [Chlor-indonyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{14}H_{10}O_3NCl = O:C_9H_4Cl\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dichlorindon und Natriumcyanessigester (LIEBERMANN, *B.* **32**, 916). — Nadeln. F: 118°. Die Lösung in alkoholischem oder wäßrigem Alkali ist rot.

[2-Chlor-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure-amid-nitril, [Chlor-indonyl]-cyanessigsäure-amid $C_{12}H_7O_2N_2Cl = O:C_9H_4Cl\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Dichlorindon und Natriumcyanacetamid in Alkohol (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2419). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol), gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 208—209°. Die alkal. Lösung ist rot.

[2-Chlor-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure-dinitril, [Chlor-indonyl]-malonitril $C_{12}H_5ON_2Cl = O:C_9H_4Cl\cdot CH(CN)_2$. *B.* Aus Dichlorindon und Natriummalonsäure-dinitril in Alkohol (LA., W., *B.* **33**, 2418). — Rötlichbraune Nädelchen (aus Eisessig + Wasser). Schmilzt bei 159° unter Aufschäumen.

[2-Brom-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure-diäthylester, [Brom-indonyl]-malonsäure-diäthylester $C_{16}H_{15}O_5Br = O:C_9H_4Br\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dibromindon und Malonester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2082). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 129—130°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und heißem Alkohol. Färbt sich mit Alkalien purpurrot.

[2-Brom-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure-äthylester-nitril, [Brom-indonyl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{14}H_{10}O_3NBr = O:C_9H_4Br\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dibromindon und Natriumcyanessigester, neben 3-Oxo-inden-bis-[cyanessigsäure-äthylester]-(1.2) (S. 938) (LI., *B.* **32**, 917). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°. Die alkalische Lösung ist carminrot.

[2-Brom-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure-dinitril, [Brom-indonyl]-malonitril $C_{12}H_5ON_2Br = O:C_9H_4Br\cdot CH(CN)_2$. *B.* Aus Dibromindon und Malonitril bei Gegenwart von Natriumäthylat (LI., *B.* **32**, 261). — Gelbliche Säulchen (aus Benzol und Ligroin). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. Färbt Wolle rotbraun.

3. Inden-essigsäure-(1)-oxalylsäure-(3), „Indenessigsäureoxalsäure"[1][2] $C_{13}H_{10}O_5$ = $C_6H_4\langle{}^{CH\cdot CO\cdot CO_2H}_{C\cdot CH_2\cdot CO_2H}\rangle CH$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C:C(OH)\cdot CO_2H}_{C\cdot CH_2\cdot CO_2H}\rangle CH$

B. Aus ihrem Monomethylester oder Dimethylester mittels 10%iger Kalilauge (THIELE, RÜDIGER, *A.* **347**, 284). — Orangerote Nadeln (aus 50%igem Alkohol oder 30%iger Essigsäure). F: ca. 200°

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

[2]) Zur Konstitution vgl. die Anm. bei [Inden-(1)-yl-(3)]-glyoxylsäure, S. 742.

(Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, Essigester, Chloroform, sehr wenig löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braun, auf Zusatz von Wasser und mehr $FeCl_3$ wird die Farbe grün.

Monomethylester, Inden-essigsäure-(1)-[oxalylsäure-(3)-methylester] $C_{14}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Inden-(1)-yl-(1)]-essigsäure (Bd. IX, S. 643) und Oxalsäuredimethylester in Gegenwart von Natriummethylatlösung (TH., R., *A.* **347**, 283). — Orangefarbene Nadeln (aus Chloroform), Blättchen (aus Chloroform-Alkohol). Schmilzt bei ca. 190° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol, Chloroform, Wasser, unlöslich in Ligroin.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3\\ \quad >CH\\ \diagdown C\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$$

Dimethylester $C_{15}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Inden-(1)-yl-(1)]-essigsäure-methylester und Oxalsäuredimethylester in methylalkoholischem Natriummethylat (TH., R., *A.* **347**, 284). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 109—110°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Verhält sich gegen $FeCl_3$ wie der Monomethylester. — Gibt mit Aluminiumamalgam den Inden-essigsäure-(1 oder 3)-glykolsäure-(3 oder 1)-dimethylester (S. 525).

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3\\ \quad >CH\\ \diagdown C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3\end{matrix}$$

4. 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-oxalylsäure-(1), 4.6.α-Trioxo-2-phenyl-cyclohexylessigsäure, 4.6-Dioxo-2-phenyl-cyclohexylglyoxylsäure, „Phenyldihydroresorcyloxalsäure" $C_{14}H_{12}O_5$ =

$$OC\begin{matrix}\diagup CH_2\cdot CH(C_6H_5)\diagdown\\ \diagdown CH_2\text{———}CO\diagup\end{matrix}CH\cdot CO\cdot CO_2H.$$

Äthylester $C_{16}H_{16}O_5 = OC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2\text{———}CO\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von Benzalaceton mit dem Natriumsalz des Oxalessigesters (VORLÄNDER, *A.* **294**, 291). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131°.

5. 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)

$$C_{15}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot HC\begin{matrix}\diagup CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)\diagdown\\ \diagdown CH(CO_2H)\text{———}CO\diagup\end{matrix}CH.$$

Diäthylester („Dehydro-benzalbisacetessigester") $C_{19}H_{22}O_5 = (CH_3)(C_6H_5)C_6H_4(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Ist nach RABE (*A.* **313**, 173) ein Gemisch von Stereoisomeren. — *B.* Beim Behandeln der β_1-, β_2- oder β_3-Form des „Benzal-bis-acetessigesters" [1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters] (S. 1025), (vgl. R., ELZE, *A.* **323**, 103) in Alkohol mit Chlorwasserstoff (R., *A.* **313**, 174; vgl. KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 78; D. R. P. 73793; *Frdl.* **3**, 893). Entsteht neben „Benzal-bis-acetessigester" beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetessigester in Gegenwart von Methylamin oder Äthylamin (HANTZSCH, *B.* **18**, 2583). — Das aus β_1-Form und aus β_2-Form erhaltene Präparat ist ein Gemenge von Nadeln und Rhomben, das bei 86—87° schmilzt; das aus β_3-Form erhaltene Präparat ist ein Gemenge von Nadeln und Prismen, das unscharf bei 75° schmilzt (R., *A.* **313**, 174). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (H.). — Beim Kochen mit Kalilauge oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° entsteht 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (KN., WERNER, *A.* **281**, 85). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 110° das Phenylhydrazid $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)-C(CH_3)\\ CH(CO\cdot N_2H_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\end{matrix}>CH$ (Syst. No. 2050) (KN., *B.* **36**, 2124). — Wurde als Campherersatzmittel bei der Herstellung von Celluloid vorgeschlagen (vgl. CLAESSEN, D. R. P. 172967; *C.* **1906** II, 736).

Oxim des Diäthylesters $C_{19}H_{23}O_5N = (CH_3)(C_6H_5)C_6H_4(:N\cdot OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 78). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 173°.

1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{19}H_{21}O_5Cl = (CH_3)(C_6H_4Cl)C_6H_4(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in mit absol. Alkohol angerührten 1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1026) (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 255; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 93). — Nadeln (aus Ligroin). F: 100—101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin (KN.). Konnte durch Behandlung mit Hydroxylamin nicht in ein Oxim übergeführt werden (KN.).

6. 1-Methyl-3-p-tolyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)
$C_{16}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle {CH(CO_2H) \cdot C(CH_3) \atop CH(CO_2H) —— CO} \rangle CH$.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_5 = (CH_3)(CH_3 \cdot C_6H_4)C_6H_4(:O)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 1-Methyl-3-p-tolyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1028) (FLÜRSCHEIM, *B.* **34**, 788; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 92). — Krystallmasse (aus viel Ligroin). F: 84—85°. Sehr leicht löslich.

7. α-[Cyclohexen-(1)-yl]-β-benzoyl-isobernsteinsäure, [Cyclohexen-(1)-yl]-phenacyl-malonsäure $C_{17}H_{18}O_5 =$
$H_2C \langle {CH_2 \cdot CH \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle C \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Äthylester-nitril, α-[Cyclohexen-(1)-yl]-β-benzoyl-α-cyan-propionsäure-äthylester, [Cyclohexen-(1)-yl]-phenacyl-cyanessigsäure-äthylester $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_9 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 10 g [Cyclohexen-(1)-yl]-cyanessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 776) mit Natriumäthylat (aus 1,2 g Natrium bereitet) in Alkohol und 10 g ω-Brom-acetophenon $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1958). — Krusten (aus Petroläther). F: 83°.

8. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{20}O_5$.

1. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-[phenacylmalonsäure]-(4), α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-β-benzoyl-isobernsteinsäure, [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-phenacyl-malonsäure*** $C_{18}H_{20}O_5 = CH_3 \cdot HC \langle {CH_2 \cdot CH \atop CH_2 \cdot CH_2} \rangle C \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Äthylester-nitril, α-[4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-β-benzoyl-α-cyan-propionsäure-äthylester, [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-phenacyl-cyanessigsäure-äthylester $C_{20}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 11 g [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure-äthylester mit Natriumäthylat (aus 1,15 g Natrium bereitet) in Alkohol und 10 g ω-Brom-acetophenon bei längerem Stehen (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1966). — Nadeln (aus Petroläther). F: 74°.

2. ***1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{18}H_{20}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle {CH(CO_2H) \cdot C(CH_3) \atop CH(CO_2H) —— CO} \rangle CH$.

Diäthylester $C_{22}H_{28}O_5 = (CH_3)[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]C_6H_4(:O)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in mit absol. Alkohol angerührten 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1028) (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 242; vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 94). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Gibt beim Behandeln mit Hydroxylamin ein Oxim (s. folgenden Artikel) vom Schmelzpunkt 188° (Zers.). Geht beim Verseifen mit Kalilauge in 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) über.

Oxim des Diäthylesters $C_{22}H_{29}O_5N = (CH_3)[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]C_6H_4(:N \cdot OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1-Methyl-3-[4-isopropyl phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1028) und $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung (KN., *A.* **303**, 241; vgl. R., E., *A.* **323**, 94). Bildet sich auch bei der Einw. salzsauren Hydroxylamins auf 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester in Alkohol auf dem Wasserbade (KN., *A.* **303**, 242). — Krystalle (aus 80%/0 Alkohol). F: 188—189° (Zers.) bezw. 188° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in kaltem Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)-dicarbonsäure-(4.6) (von THIELE, SCHNEIDER Benzocycloheptadienondicarbonsäure genannt) $C_{13}H_8O_5 = C_6H_4 \langle {CH:C(CO_2H) \atop CH:C(CO_2H)} \rangle CO$. *B.* Aus dem Diäthylester (S. 879) beim Kochen mit 20%/0iger Schwefelsäure am Rückflußkühler (THIELE, SCHNEIDER, *A.* **369**, 296). —

Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 210° unter Bildung der 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)-carbonsäure-(4) (S. 745). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Äther.

Dimethylester $C_{15}H_{12}O_5 = O:C_{11}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)-dicarbonsäure-(4.6) mit Metbylalkohol und Schwefelsäure (TH., SCH., *A.* **369**, 296). — Nadeln. F: 181°.

Monoäthylester $C_{15}H_{12}O_5 = O:C_{11}H_6(CO_2H)(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Man versetzt 2 g des Diäthylesters (s. u.), gelöst in 10 ccm absol. Alkohol, mit 2 ccm 30%igen methylalkoholischen Kalis und läßt 24 Stdn. stehen (TH., SCH., *A.* **369**, 295). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Essigester.

Diäthylester $C_{17}H_{16}O_5 = O:C_{11}H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Phthaldialdehyd, Aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester und etwas Diäthylamin durch Erhitzen auf dem Wasserbade (TH., SCH., *A.* **369**, 294). Aus 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)-dicarbonsäure-(4.6), Alkohol und konz. Schwefelsäure (TH., SCH., *A.* **369**, 296). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 95,5°. Unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Rückfluß entsteht 6 oder 7-Phenylhydrazino-1.2-benzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(5)-dicarbonsäure-(4.6)-diäthylester (Syst. No. 2080).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_5$.

1. ***β-Oxo-α-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-buttersäure, 4-[Acetyl-carboxy-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-[α-acetessigsäure]-(4)*** bezw. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[acetyl-carboxy-methid]-(4)***

$C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_4 \langle {C[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]:CH \atop CO \text{———} CO}$ bezw. $C_6H_4 \langle {C[:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H] \cdot CH \atop CO \text{———} C \cdot OH}$.

3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-[α-acetessigsäure]-(4)-äthylester $C_{16}H_{13}O_5Cl$ = $C_6H_4 \langle {C[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]:CCl \atop CO \text{———} CO}$ bezw. $C_6H_4 \langle {C[:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5] \cdot CCl \atop CO \text{———} C \cdot OH}$ s. S. 1009.

2. ***β-Oxo-α-[1.4-dioxo-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-buttersäure, 2-[Acetyl-carboxy-methyl]-naphthochinon-(1.4), Naphthochinon-(1.4)-[α-acetessigsäure]-(2)*** $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_4 \langle {CO \cdot CH \atop CO \cdot C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H}$.

3-Chlor-2-[acetyl-carbäthoxy-methyl]-naphthochinon-(1.4), 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-[α-acetessigsäure]-(2)-äthylester $C_{16}H_{13}O_5Cl$ = $C_6H_4 \langle {CO \cdot CCl \atop CO \cdot C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) und Natriumacetessigester in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2404). — Gelbe, stark lichtbrechende Krystalle (aus Alkohol). F: 106—107° (M.). Färbt sich mit Natriumalkoholat violett (M.). — Wird von starken Alkalien in 9-Chlor-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthrentetrahydrid (Bd. VIII, S. 319) übergeführt (BERTHEIM, *B.* **34**, 1554; vgl. M.).

3-Brom-2-[acetyl-carbäthoxy-methyl]-naphthochinon-(1.4), 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-[α-acetessigsäure]-(2)-äthylester $C_{16}H_{13}O_5Br$ = $C_6H_4 \langle {CO \cdot CBr \atop CO \cdot C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) und Natriumacetessigester in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **32**, 263). — Gelbe Krystalle. F: 98° (LI., *B.* **32**, 263). Die Lösung in alkoh. Alkalien ist blau (LI., *B.* **32**, 263). — Bei der Einw. von Alkali entsteht 9-Brom-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthrentetrahydrid (Bd. VIII, S. 320) (LI., LANSER, *B.* **34**, 1543).

3. ***γ-Oxo-α-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-α-butylen-β-carbonsäure, α-{[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-methylen}-acetessigsäure*** $C_{14}H_{10}O_5$ = $C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle CH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_5 = (O:)_2C_9H_5 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Indandion-(1.3) in Natriumcarbonatlösung und Äthoxymethylenacetessigester, neben Methenyl-bis-[indandion-(1.3)] (Bd. VII, S. 901) (ERRERA, CASARDI, *G.* **35** I, 1). — Gelbe, leicht zersetzliche Nadeln (aus Benzol oder Benzol + Petroläther). F: 117—118° (E., C.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (E., C.). Leicht löslich in Alkalien mit gelbbrauner Farbe (E., C.). Rötet sich am Licht (E., C.). — Zersetzt sich in wäßr.

Ammoniak unter Bildung von 2-Iminomethyl-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 868). Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat und Essigsäure entsteht Dibenzoylenpyridin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3230) (E., C.). Beim Kochen mit verd. Alkali werden gebildet 2-[Buten-(2[1])-ylon-(2[3])]-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 870), Methenyl-bis-[indandion-(1.3)] (Bd. VII, S. 901) und sehr geringe Mengen 3-Oxy-fluorenon-carbonsäure-(2) (S. 975) (E., C.; E., LA SPADA, G. **35** II, 542 Anm.). Beim Kochen mit 25%igem wäßr. Kali entsteht 3-Oxy-fluorenon-carbonsäure-(2) (E., LA SP., G. **35** II, 542).

$$\begin{array}{l} OC\text{——}C{=}CH\text{—}C\text{—}CO \\ C_6H_4\text{—}C{=}N\text{—}C\text{—}C_6H_4 \end{array}$$

3. [1.4.3²-Trioxo-3-propyl-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-essigsäure, 3-Acetonyl-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2) $C_{15}H_{12}O_5 =$
$C_6H_4\langle {CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \atop CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H}$.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_{10}H_4(:O)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Stehenlassen einer Mischung von 1 Mol.-Gew. 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) und je 2 Mol.-Gew. Acetessigester und Natriumäthylat in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **33**, 578). Durch 10 Minuten langes Kochen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit 4—5 Mol.-Gew. Natriumacetessigester in Alkohol (L.; MICHEL, *B.* **33**, 2404). — Granatrote grünschimmernde Nädelchen (aus Alkohol). F: 154—155° (M.), 155° (L.).

4. 1-Methyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)
$C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot HC\langle {CH(CO_2H)\cdot C(CH_3) \atop CH(CO_2H)\text{——}CO}\rangle CH$.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_5 = (CH_3)(C_6H_5\cdot CH{:}CH)C_6H_4(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Cinnamal-bis-acetessigester (S. 908), suspendiert in absol. Alkohol, unter Kühlung (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 92). — F: 127°. Fast unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, äußerst leicht in Benzol und $CHCl_3$.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_5$.

1. ***a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.3), 3-Benzoyl-phthalsäure, Benzophenon-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Phenyl-α-naphthyl-keton durch $K_2Cr_2O_7$ in schwefelsaurer Lösung (ROSPENDOWSKI, *C. r.* **102**, 872; *J.* **1886**, 1651). Bei der Oxydation von 5-Benzoyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 876) durch verd. Salpetersäure oder durch $KMnO_4$ (KEGEL, *A.* **247**, 188). Neben 2.6-Dibenzoyl-benzoesäure beim Schütteln von 1 Tl. Hemimellitsäureanhydrid (Syst. No. 2620) mit 1—1,5 Tln. $AlCl_3$ und 4—5 Tln. Benzol (GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 230). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. Hemimellitsäureanhydrid mit 20—25 Tln. Benzol zum Sieden, läßt etwas erkalten, gibt vorsichtig, jedoch möglichst rasch 1—1½ Tle. $AlCl_3$ hinzu und erhitzt dann noch 20—25 Minuten (GR., BLUMENFELD, *B.* **30**, 1115). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei, beginnt aber dabei, sich in das Anhydrid zu verwandeln, und zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt; ist leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in kaltem, sehr wenig in Benzol (GR., L.). — Gibt beim Erhitzen auf 145—150° das Anhydrid $C_{15}H_8O_4$ (Syst. No. 2498) (GR., L.). Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 145—150° in Anthrachinon-carbonsäure-(1) über (GR., L.; GR., B.).

$$C_6H_5\text{—}CO\text{—}C_6H_3(CO_2H)(CO_2H)$$

2. ***a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4), 4-Benzoyl-isophthalsäure, Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-diphenylmethan mit Chromsäuregemisch (ZINCKE, *B.* **5**, 799; Z., BLATZBECKER, *B.* **9**, 1762). — Prismenförmige Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 278—280°; sublimiert fast unzersetzt; schwer löslich in heißem Wasser, in Chloroform und Toluol, leicht in Alkohol und Äther (Z., B.). — Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in das Lacton der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.4) (Syst. No. 2619), durch Natriumamalgam in 4-Benzyl-isophthalsäure über (Z., B.). — Kaliumsalz.

$$C_6H_5\text{—}CO\text{—}C_6H_3(CO_2H)\text{—}CO_2H$$

Tafeln. Leicht löslich in Wasser (Z., B.). — $Ag_2C_{15}H_8O_5$. Pulver. Unlöslich in Wasser (Z., B.). — $CaC_{15}H_8O_5 + H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Löslicher als das Bariumsalz (Z., B.). — $BaC_{15}H_8O_5 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem (Z., B.).

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4) und Methyljodid (Z., B., *B.* **9**, 1763). — F: 117—118°. Gleicht dem Diäthylester, ist aber weniger leicht löslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4) und Äthyljodid (Z., B., *B.* **9**, 1763). — Nadeln. F: 95°. Leicht löslich in Äther und $CHCl_3$, etwas schwieriger in Alkohol.

3. ***a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.5), Benzoylterephthalsäure, Benzophenon-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2 oder 3-Benzyl-cymol (Bd. V, S. 620) mit Chromsäuregemisch (WEBER, *J.* **1878**, 402). Beim 6-stdg. Erhitzen von 2.5-Dimethyl-benzophenon mit Salpetersäure (D: 1,15) im Druckrohr auf 170—180° (ELBS, LARSEN, *J. pr.* [2] **35**, 479). — Krystalle (aus Alkohol). F: 285° (E., L.), oberhalb 290° (W.). Fast unlöslich in Wasser und Toluol, leicht löslich in Alkohol und Äther (W.; E., L.). — Wird durch Zink und Salzsäure zum Lacton der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 2619) und durch Natriumamalgam zu Benzylterephthalsäure reduziert (W.). — $Ag_2C_{15}H_8O_5$. Weißer Niederschlag (E., L.). — $CaC_{15}H_8O_5 + H_2O$ (W.). — $BaC_{15}H_8O_5 + 5H_2O$. Körnige Krystalle. Schwer löslich in Wasser (W.).

[Formel: C_6H_5—CO—C_6H_3 mit zwei CO_2H]

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Nadeln. F: 100—101° (WEBER, *J.* **1878**, 403).

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Prismen. F: 100—101° (WEBER, *J.* **1878**, 403).

4. ***a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.6), 2-Benzoyl-isophthalsäure, Benzophenon-dicarbonsäure-(2.6)*** $C_{15}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. des Kaliumsalzes des Hemimellitsäureanhydrids (Syst. No. 2620) mit 4—5 Tln. Benzol und $1-1^1/_2$ Tln. $AlCl_3$ (GRAEBE, LEONHARDT, *A.* **290**, 232). — Nadeln oder Säulen (aus verd. Alkohol). F: 260°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 145° entsteht Anthrachinon-carbonsäure-(1).

[Formel: C_6H_5—CO—C_6H_3 mit zwei CO_2H]

5. ***a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2'), Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (vgl. auch No. 6). *B.* Bei der Oxydation von Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') durch alkal. $KMnO_4$-Lösung (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 254). Man erwärmt eine Lösung von 10 g des Lactons der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 2619) und 5 g wasserfreier Soda in 200 g Wasser mit der heißgesättigten Lösung von 6,5 g $KMnO_4$ 3 Stdn. auf dem Wasserbade (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 243). — Krystalle. Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2') hat keinen scharfen Schmelzpunkt; sie beginnt bei 150—155° unter Wasserverlust zu schmelzen und geht dabei in die Anhydroverbindung $C_{15}H_8O_4$ (s. u.) über. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in Alkohol, Äther und Essigsäure. — Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2') geht beim Erhitzen auf auf 150—160° und schließlich auf 200—210° in die Anhydroverbindung $C_{15}H_8O_4$ über. Auch bei längerem Kochen der wäßr. Lösung der Säure und beim Vermischen einer gesättigten alkoh. Lösung der Säure mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure erhält man die Anhydroverbindung $C_{15}H_8O_4$. Von alkal. $KMnO_4$-Lösung wird Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2') langsam zu Phthalsäure oxydiert. Beim Erhitzen des Bariumsalzes entsteht Anthrachinon. Das Ammoniumsalz spaltet beim Erhitzen auf 110—120° Ammoniak ab und gibt ein Produkt, das beim Schmelzen in die Verbindung $C_{15}H_9O_3N$ (S. 882) übergeht. Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2') gibt beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und verd. Alkohol die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4 \cdot CO_2H):N \\ CO\text{————}O\end{matrix}$ (Syst. No. 4330). Liefert in heißem Alkohol mit Phenylhydrazin, gelöst in Äther, α-Oxy-α-phenylhydrazino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2') $(HO_2C \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2050). — Ammoniumsalz. Nadeln. — Kaliumsalz. Nadeln. — $BaC_{15}H_8O_5 + 5H_2O$. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 0,236 Tle. des wasserhaltigen Salzes.

Anhydroverbindung $C_{15}H_8O_4$, wahrscheinlich $C_6H_4<\begin{matrix}\\ CO \cdot O\end{matrix}>C<\begin{matrix}\\ O \cdot CO\end{matrix}>C_6H_4$ [Dilacton der $\alpha.\alpha$-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2')]. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2') beim Erhitzen auf 200—210°, bei längerem Kochen der wäßr. Lösung oder zweckmäßig beim Vermischen einer gesättigten alkoh. Lösung mit dem

gleichen Volumen konz. Salzsäure (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 244, 246). Entsteht auch, wenn man das Lacton der Diphenylcarbinol-dicarhonsäure-(2.2′) in Sodalösung mit $KMnO_4$ auf dem Wasserhade oxydiert, die filtrierte alkal. Lösung zum Sieden erhitzt, mit Salzsäure übersättigt und kocht, bis die Ausscheidung der Anhydroverbindung nicht mehr zunimmt (G., J.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 212°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in Benzol und $CHCl_3$. Löst sich langsam beim Kochen mit Sodalösung. Löst sich leicht in Natronlauge unter Bildung von Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2′). Wird von Zinkstauh und Eisessig in das Lacton der Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.2′) umgewandelt. Giht bei der Reduktion mit 50%iger Jodwasserstoffsäure und wenig rotem Phosphor hei 170° Diphenylmethan-dicarhonsäure-(2.2′) und etwas 9.10-Dihydro-anthracen-carhonsäure-(1) (Bd. IX, S. 699); bei Anwendung von viel rotem Phosphor und bei 190—200° wird als Hauptprodukt 1-Methyl-anthracenhexahydrid (?) (Bd. V, S. 574) erhalten. Geht beim Eindampfen der alkoholischen Lösung mit wäßrigem Ammoniak in die Verbindung $C_{15}H_9O_3N$ (s. u.), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130—140° in die Verbindung $C_{15}H_{10}O_2N_2$ (s. u.) über. Liefert heim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol die Verbindung $C_6H_4<^{C(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5):N}_{CO\text{———————}O}$ (Syst. No. 4330). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180—200° entsteht eine Anthrachinonsulfonsäure, die beim Schmelzen mit KOH Alizarin liefert. Gibt in warmer alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{21}H_{14}O_3N_2$ [s. Syst. No. 2050 bei α-Oxy-α-phenylhydrazino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.2′)].

Verhindung $C_{15}H_9O_3N = C_6H_4\overline{<_{CO\cdot NH}>C<_{O\cdot CO}>}C_6H_4$ oder $C_6H_4\overline{<_{C(:NH)\cdot O}>C<_{O\cdot CO}>}C_6H_4$. *B.* Man erwärmt das Ammoniumsalz der Benzophenon-dicarhonsäure-(2.2′) auf 110—120° und erhitzt das hierbei unter Ahspaltung von Ammoniak entstandene Produkt zum Schmelzen (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 248). Beim Ahdampfen einer alkoh. Lösung der Anhydroverbindung $C_{15}H_8O_4$ (S. 881) mit wäßr. Ammoniak (G., J.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 251—252°. Unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten. — Alkalische $KMnO_4$-Lösung oxydiert zu Phthalsäure. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130—140° die Verbindung $C_{15}H_{10}O_2N_2$ (s. u). Zersetzt sich nicht heim Kochen mit Natronlauge. Wird durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure in die Anhydroverbindung $C_{15}H_8O_4$ übergeführt.

Verbindung $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4\overline{<_{CO\cdot NH}>C<_{NH\cdot CO}>}C_6H_4$ oder $C_6H_4\overline{<_{C(:NH)\cdot O}>C<_{O\cdot C(:NH)}>}C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen der Anhydroverbindung $C_{15}H_8O_4$ (S. 881) oder der Verhindung $C_{15}H_9O_3N$ (s. o.) mit alkoh. Ammoniak auf 130—140° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 249). — Nadeln oder Prismen. F: 284—286°. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, ziemlich in heißem Alkohol und in heißem Wasser, leicht in Essigsäure. — Geht bei längerem Kochen mit Salzsäure in die Anhydroverbindung $C_{15}H_8O_4$ über.

Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2′)-dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenon-dicarhonsäure-(2.2′) mit Methylalkohol und HCl (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 246). — Blättchen. F: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol.

Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2′)-diäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Dimethylester. — Prismen. Monoklin prismatisch (LE ROYER, *Z. Kr.* **20**, 264; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 131). F: 73—74° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 246).

6. ***Derivat einer Benzophenondicarbonsäure*** $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, ***von welchem es ungewiß ist, ob es von der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2′) oder von der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.3′) abzuleiten ist*** (vgl. auch No. 5).

5-Chlor-benzophenon-dicarbonsäure-(2.2′) oder **6′-Chlor-benzophenon-dicarbonsäure-(2.3′)** $C_{15}H_9O_5Cl = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Aus der aus 4-Chlor-toluol, Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ erhältlichen Chlor-methyl-benzophenon-carbonsäure (S. 758) in Alkali mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3635). — Krystallpulver (aus Essigester). F: 234—236°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, schwer in Chloroform, Ligroin.

7. ***a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′), Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′)*** $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4′-Methyl-benzophenon-carhonsäure-(2) (S. 759) in alkal. Lösung mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade (Höchster Farhw., D. R. P. 80407; *Frdl.* **4**, 335; LIMPRICHT, *A.* **309**, 98). Durch Oxydation der Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) (Bd. IX, S. 929) mit $KMnO_4$ (L., *A.* **309**, 116). —

Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O aus verd. Alkohol in Nadeln, aus Toluol in Tafeln, aus Eisessig in Säulen; wird bei 140° wasserfrei; die entwässerte Säure krystallisiert aus Eisessig in Schuppen (L., *A.* **309**, 99). Schmilzt wasserfrei bei 234° (H. F.), 235°; destilliert unter 30 mm Druck zum Teil unzersetzt (L., *A.* **309**, 99). Schwer löslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und heißem Eisessig (H. F.; L., *A.* **309**, 98). — Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) wird beim Kochen mit Zinkstaub und konz. Ammoniak zu Diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4′) reduziert (L., *A.* **309**, 115). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170° wird Anthrachinon-carbonsäure-(2) (S. 835) gebildet (H., F.; L., *A.* **309**, 99). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoesäure und Terephthalsäure (L., *A.* **309**, 99). — $(NH_4)_2C_{15}H_8O_5 + 2H_2O$. Sechsseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 190—195° unter Zersetzung (L., *A.* **309**, 100). — $Ag_2C_{15}H_8O_5$. Prismen (L., *A.* **309**, 101). — $BaC_{15}H_8O_5 + 2^1/_2 H_2O$. Krystallpulver (L., *A.* **309**, 100).

Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′)-dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) beim Kochen mit Methylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **309**, 100). — Säulen. F: 107°.

Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′)-dimethylester-oxim $C_{17}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′)-dimethylester und salzsaurem Hydroxylamin beim Stehen in schwach alkal. methylalkoholischer Lösung (L., *A.* **309**, 109). — Sechsseitige Nadeln (aus Methylalkohol). F: 190°. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther.

Gemischtes Anhydrid aus Essigsäure und Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) $C_{19}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (L., *A.* **309**, 103). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 177°. — Aus der Lösung in Alkalien fällt durch Säuren Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) aus.

Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′)-dichlorid $C_{15}H_8O_3Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) und Phosphorpentachlorid bei gelindem Erwärmen (L., *A.* **309**, 101). — Prismen (aus Äther oder Benzol). F: 102°. Unter 20—30 mm Druck unzersetzt destillierbar. — Zersetzt sich bald an feuchter Luft.

Verbindung $C_{15}H_8O_2Cl_4 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ oder $CCl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen des Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′)-dichlorids (s. o.) mit Phosphorpentachlorid auf 150° (L., *A.* **309**, 102). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 198°.

Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′)-diamid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′)-dichlorid (s. o.) und Ammoniak (L., *A.* **309**, 104). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 285°. Unlöslich in allen Solvenzien, außer Alkohol.

3′-Chlor-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) $C_{15}H_9O_5Cl = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3′-Chlor-4′-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 760) durch Einw. von $KMnO_4$ auf die wäßr. Lösung des Alkalisalzes auf dem Wasserbade (HELLER, SCHÜLKE, *B.* **41**, 3637). — Schiefe Rhomboeder mit 1 Mol. Krystallwasser (aus 50%/iger Essigsäure + Wasser). Verliert oberhalb 110° das Krystallwasser, beginnt wasserfrei bei 184° zu sintern und ist gegen 188° klar geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, sehr wenig in Benzol, Chloroform.

3′-Nitro-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) $C_{15}H_9O_7N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3′-Nitro-4′-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 760) in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat (LIMPRICHT, *A.* **299**, 310; **309**, 113). — Nadeln (aus Wasser). F: 230°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther-Ligroin-Mischung, sehr wenig in heißem Wasser (L., *A.* **309**, 113). — $Ag_2C_{15}H_7O_7N$. Krystallkrusten. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (L., *A.* **309**, 114).

8. ***a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.4′), Benzophenon-dicarbonsäure-(3.4′)*** $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 3.4′-Dimethyl-benzophenon mit CrO_3 in Eisessig (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 326—327° (MAQUENNEscher Block), 337° (korr.). Unlöslich in Wasser.

9. ***a-Oxo-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′), Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4′)*** $C_{15}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei der Oxydation von Di-p-tolyl-methan mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure, neben 4.4′-Dimethyl-benzophenon und 4′-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4) (WEILER, *B.* **7**, 1183, 1185). Neben 4′-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(4) bei der Oxydation des 4.4′-Dimethyl-benzophenons mit CrO_3 in Eisessig (ADOR, CRAFTS, *B.* **10**, 2175; LIMPRICHT, *A.* **312**, 92, 96). Man trennt die beiden Säuren durch Darstellung ihrer Kaliumsalze (A., CR.; L.). Durch Einw. von Alkali-

hypobromit auf 4.4'-Diacetyl-diphenylmethan (Bd. VII, S. 776) (DUVAL, *C. r.* **146**, 342; *Bl.* [4] **7**, 799). — Nadeln und Säulen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 360°, dabei fast gleichzeitig unzersetzt sublimierend (L.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, leichter in Eisessig (L.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak in der Wärme entsteht Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(4.4') (L.). — $Ag_2C_{15}H_8O_5$ (A., CR.; L.).

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen einer methylalkoh. Lösung der Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4') mit wenig Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **312**, 97). — Blättchen (aus Aceton). F: 224° (L.), 231° (MAQUENNEscher Block) (DUVAL, *Bl.* [4] **7**, 799). Sehr wenig löslich in Alkohol (L.).

Dichlorid $C_{15}H_8O_3Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4') in CS_2-Lösung mit PCl_5 (LIMPRICHT, *A.* **312**, 98). — Schwach gelbliche Säulen (aus Toluol). F: 133°. — Wird durch Wasser langsam zersetzt.

Diamid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid mit konz. Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* **312**, 98). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°.

Dinitril, 4.4'-Dicyan-benzophenon $C_{15}H_8ON_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 4-cyan-benzoesaurem Calcium (Bd. IX, S. 845), neben Benzonitril (BRÖMME, *B.* **20**, 521). — Warzen. F: 204,5°; sublimiert unzersetzt; etwas löslich in Ligroin und in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in CS_2 (B.). — Über die Zersetzung durch alkoh. Kali vgl. BRÖMME, *B.* **20**, 522; LIMPRICHT, *A.* **312**, 97. Verbindet sich mit drei Molekülen Phenylhydrazin (B.).

2.2'-Dinitro-benzophenon-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester $C_{19}H_{16}O_9N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von 2.2'-Dinitro-4.4'-diacetyl-diphenylmethan (Bd. VII, S. 777) mit Alkalihypobromit und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Salzsäure (DUVAL, *C. r.* **146**, 1324; *Bl.* [4] **7**, 800). Durch Oxydation des 2.2'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylesters (Bd. IX, 930) mit CrO_3 in Eisessiglösung (D.). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_5$.

1. ***α-Benzoyl-homophthalsäure, Desoxybenzoin-2'.ms-dicarbonsäure***[1]) bezw. ***α'-Oxy-stilben-2.α-dicarbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH){:}C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

α-Benzoyl-homophthalsäure-dinitril, α'-Oxo-2.α-dicyan-dibenzyl bezw. **α'-Oxy-2.α-dicyan-stilben** $C_{16}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH){:}C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben wenig 2.2'.α-Tricyan-dibenzyl (Bd. IX, S. 987) beim Schütteln eines geschmolzenen, noch lauwarmen Gemenges von 3 g o-Cyan-benzylcyanid (Bd. IX, S. 859) und 4 g Benzoylchlorid mit 60 ccm 10%iger Kalilauge; man läßt 1/4 Stde. bei 30—40° stehen, filtiert die lauwarme Lösung und läßt erkalten; das hierbei sich ausscheidende Kaliumsalz gibt in wäßr. Lösung auf Zusatz von Salmiaklösung das freie Dinitril (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 831). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 109—110°, langsam erhitzt, bei 105—106°. — Gibt beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung die Verbindung $C_{16}H_{11}ON_2Cl$ (s. u.). Erhitzt man den mit HCl gesättigten äther. Brei im Bombenrohr auf 100°, so erhält man die Verbindung $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$ (s. u.). Versetzt man die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes mit wäßr. Salzsäure, so entsteht 3-Phenyl-4-cyan-isocumarin $C_6H_4 \langle {C(CN){:}C \cdot C_6H_5 \atop CO \text{——} O} \rangle$ (Syst. No. 2619). Das Silbersalz gibt mit Methyljodid in Äther α'-Methoxy-2.α-dicyan-stilben (S. 532). Beim Erwärmen von α-Benzoyl-homophthalsäure-dinitril mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht α'-Acetoxy-2.α-dicyan-stilben (S. 532). — $KC_{16}H_9ON_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Zersetzt sich schon bei 60°. — $AgC_{16}H_9ON_2$ (bei 100°). Gelbe Flocken.

Verbindung $C_{16}H_{11}ON_2Cl$. *B.* Beim Sättigen einer äther. Lösung von α-Benzoyl-homophthalsäure-dinitril mit HCl (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 833). — Beginnt bei 220° zu sintern und schmilzt gegen 270°.

Verbindung $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$. *B.* Man sättigt eine äther. Lösung von α-Benzoyl-homophthalsäure-dinitril mit HCl und erhitzt das Ganze 5 Stdn. im Bombenrohr auf 100° (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 833). — Nadeln. F: 196°.

---

[1]) Bezifferung des Desoxybenzoins in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

2. ***Desoxybenzoin-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{16}H_{12}O_5 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Dihydrodiphthalyl[1] $C_6H_4<^{CO}_{CH}>O\ O<^{CO}_{CH}>C_6H_4$ (Syst. No. 2768) durch Erhitzen von 10 Tln. Homophthalsäure mit 10 Tln. Phthalsäureanhydrid und 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat auf 180—190° und Behandeln des Produktes mit heißem Wasser und mit Natronlauge (EPHRAIM, *B.* **24**, 2821). Beim Kochen von Dihydrodiphthalyl[1] mit Kalilauge (HASSELBACH, *A.* **243**, 266; vgl. GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2654). — Nadeln (aus Eisessig). Beginnt schon unterhalb 180° zu sintern, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder, sintert oberhalb 210° von neuem und schmilzt zwischen 230—240° zu einer gelben Flüssigkeit; verflüssigt sich beim Eintauchen in ein auf 210° vorgewärmtes Bad unter Aufschäumen und Abspaltung von Wasser und erstarrt dann wieder krystallinisch (G., L.). — Liefert beim Erhitzen auf 240° Dihydrodiphthalyl und eine einbasische Lactonsäure $C_{16}H_{10}O_4$ (Syst. No. 2619) (G., L.; vgl. H., *A.* **243**, 268). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor beim Erhitzen auf 160° zu Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. IX, S. 933) reduziert (E.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht α-Oxy-dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') (S. 529) (E.). Liefert mit Alkohol und HCl Dihydrodiphthalyl[1] (E.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° die Verbindung $C_{16}H_{11}O_3N$ (Syst. No. 3366) (E.). Gibt in Natronlauge mit Hydroxylamin bei Zimmertemperatur die Verbindung $C_{16}H_{11}O_4N$ (Syst. No. 4330) (E.). — $Ag_2C_{16}H_{10}O_5$. Nadeln (E.).

3. ***x-Methyl-benzophenon-dicarbonsäure-(x.x)*** $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-benzophenon durch Permanganatlösung bei 100° oder mit Salpetersäure (D: 1,1) im Druckrohr bei 200°, neben Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5) (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 493). — $Ag_2C_{16}H_{10}O_5$.

4. ***α-Oxo-6 oder 4-methyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(2.4 oder 2.6), 4 oder 2-Benzoyl-uvitinsäure***[2]***, 6 oder 4-Methyl-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4 oder 2.6)*** $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-benzophenon beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,1) im geschlossenen Rohr auf 200° oder bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung bei 100°, neben anderen Produkten (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 489). — Nadeln (aus Wasser). F: 245°. — $Ag_2C_{16}H_{10}O_5$.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_5$.

1. ***α-Oxo-α.γ-diphenyl-propan-β.β-dicarbonsäure, β-Phenyl-α-benzoyl-isobernsteinsäure, Benzyl-benzoyl-malonsäure*** $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

Dinitril $C_{17}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CN)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt Natriumbenzylmalonsäuredinitril (Bd. IX, S. 870) mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in kaltem Äther (HESSLER, *Am.* **22**, 192). — Krystalle (aus Äther). F: 100°. Schwer löslich in Ligroin.

Benzyl-[2-nitro-benzoyl]-malonsäure-diäthylester $C_{21}H_{21}O_7N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Benzylessigsäureäthylester und Dibenzylmalonsäurediäthylester bei der Kondensation von Natriumbenzylmalonsäurediäthylester (Bd. IX, S. 869) und 2-Nitro-benzoylchlorid (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* **239**, 103). Aus der Natriumverbindung des 2-Nitro-benzoylmalonsäure-diäthylesters und Benzylchlorid bei 170° (B., S.). — Tafeln (aus Äther), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 94°; schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Benzol, Aceton, Eisessig und in heißem Alkohol (B., S.). — Verliert bei stärkerem Erhitzen CO_2 (B., S.). Liefert bei der Reduktion die Säure $C_6H_4<^{CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H}_{N\,:\,C\cdot O\cdot C_2H_5}$ (Syst. No. 3371) (B., *A.* **251**, 384). Alkoholisches Ammoniak bewirkt bei 100° Spaltung in Benzylmalonsäurediäthylester und 2-Nitro-benzamid (B., S.). Wird von Ätzkali in Benzylmalonsäure, 2-Nitro-benzoesäure und Alkohol zerlegt (B., S.).

2. ***β-Oxo-γ.γ-diphenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, Diphenylacetyl-malonsäure*** $C_{17}H_{14}O_5 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{19}H_{18}O_5 = (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Natriummalonsäuredimethylester und Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in Petroläther (STAUDINGER, *A.* **356**, 89). — Läßt sich nicht unzersetzt umkrystallisieren und ist daher nicht in reinem Zustand erhalten worden. Der rohe krystallinische Ester schmilzt nach dem Waschen mit absol. Äther bei 56—57° und gibt mit $FeCl_3$ eine Farbreaktion. — Beim Kochen mit Natron-

---

[1]) Vergleiche hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von RUGGLI, MEYER, *Helv. chim. Acta* **5**, 28; *C.* **1922** I, 1036.
[2]) Bezifferung der Uvitinsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 864.

lauge oder auch mit konz. Salzsäure entsteht Diphenylessigsäure. Gibt mit Hydroxylamin in Alkohol Diphenylessigsäure, mit Phenylhydrazin in Äther oder Eisessig das Phenylhydrazid der Diphenylessigsäure. — $NaC_{19}H_{17}O_5$. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser.

3. ***a-Oxo-2.6-dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.5) (?), 2.6-Dimethyl-benzophenon-dicarbonsäure-(3.5)(?)*** $C_{17}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben zwei anderen in Wasser löslichen Säuren beim Kochen von 2.3.5.6-Tetramethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 461) mit verd. Salpetersäure (MEYER, ADOR, *J.* **1879**, 562). — Schmilzt bei 85°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt schließlich bei 173°. Unlöslich in Wasser. — $BaC_{17}H_{12}O_5 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln.

C_6H_5—CO—$C_6H(CH_3)_2(CO_2H)_2$ (?)

4. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_5$.

1. ***δ-Oxo-α.δ-diphenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, α-Benzyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure, Benzyl-phenacyl-malonsäure*** $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Mononitril, Benzyl-phenacyl-cyanessigsäure $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CN)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phenacylcyanessigsäuremethylesters (S. 865) und Benzylchlorid in methylalkoh. Lösung erhält man Benzyl-phenacyl-cyanessigsäure-methylester (s. u.) (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 203); man verseift ihn in Acetonlösung mit alkoh. Kali (KLOBB, *Bl.* [3] **15**, 777). — Nadeln (aus Xylol), Prismen (aus Eisessig). F: 178°; unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroin; schmeckt sehr bitter (K., *Bl.* [3] **15**, 777). — $Ba(C_{18}H_{14}O_3N)_2 + H_2O$. Warzen. Löslich in Wasser (K., *Bl.* [3] **15**, 777).

Methylester-nitril, Benzyl-phenacyl-cyanessigsäure-methylester $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CN)(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 133° bis 134°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 203).

2. ***δ-Oxo-β.δ-diphenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-phenacyl-isobernsteinsäure*** $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und Natriummalonsäureester in alkoh. oder äther. Lösung; man verseift ihn mit siedender Kalilauge (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 332). — Schwer löslich in Wasser. Schmilzt gegen 144° unter Bildung von CO_2 und β-Phenyl-γ-benzoyl-buttersäure (S. 769).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{18}O_5$

1. ***γ-Oxo-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, α.α'-Dibenzyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_{19}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben anderen Produkten aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Benzylchlorid und Natriumäthylat; man verseift ihn durch alkoh. Kali in der Kälte (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* **261**, 185; vgl. dazu FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 2000). — Nadeln (aus Chloroform-Ligroin oder aus Äther-Ligroin). F: 115—116° (D., v. P.). — $Ag_2C_{19}H_{16}O_5$. Niederschlag (D., v. P.).

Diäthylester $C_{23}H_{26}O_5 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 92° (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* **261**, 184). — Wird von alkoh. Kali bei Zimmertemperatur zu α.α'-Dibenzyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure verseift (D., v. P.). Gibt beim Kochen mit verd. alkoh. Kali oder mit verd. Schwefelsäure α.α'-Dibenzyl-aceton (Bd. VII, S. 457) (D., v. P.).

2. ***ε-Oxo-γ.ε-diphenyl-pentan-α.β-dicarbonsäure, γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure*** $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und Bernsteinsäureester in äther. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat, neben einer isomeren Säure $C_{19}H_{18}O_5$ und einer Verbindung $C_{29}H_{26}O_4$ (Bd. VII, S. 480) (STOBBE, *A.* **314**, 125). — Tafeln (aus Wasser oder Äther). Schmilzt bei 175—177° nach vorherigem Erweichen. Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin; löst sich in 10 Tln. Äther und in 500 Tln. heißem Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bei 13—15° β-Benzoyl-propionsäure und Benzoylameisensäure. Salpetersäure erzeugt Benzoesäure, 4-Nitro-benzoesäure und etwas Oxalsäure. Behandelt man γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure in Wasser mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO_2 und säuert die erhaltene Lösung mit verd. Schwefelsäure an, so erhält man ein sirupöses Produkt, das beim Kochen mit $10^0/_0$iger Schwefel-

säure die Lactonsäure $\underset{O\text{———————————}CO}{C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2619) liefert. — $Na_2C_{19}H_{16}O_5 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). — $Ag_2C_{19}H_{16}O_5$. Amorph. — $CaC_{19}H_{16}O_5$. Amorph. — $BaC_{19}H_{16}O_5 + 2^1/_2$ bis $3H_2O$ (exsiccatortrocken). Nädelchen. Etwas löslich in Wasser.

Oxim $C_{19}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen der sodahaltigen Lösung von 5 g γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und etwas Natronlauge (STOBBE, *A.* **314**, 131). — Krystallisiert aus Benzol in Blättchen, die Krystallbenzol enthalten und bei 131—133° schmelzen. Aus Wasser erhält man Krystalle. F: 180—184° (bei 170° Rosafärbung).

Semicarbazon $C_{20}H_{21}O_5N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4 g γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure in verd. alkoh. Lösung mit einer konz. wäßr. Lösung von 2 g salzsaurem Semicarbazid und 2 g Natriumacetat (STOBBE, *A.* **314**, 132). — Scheidet sich aus verd. Alkohol in glänzenden Krystallen ab, die sich an der Luft oder beim Übergießen mit Wasser trüben. Erweicht bei 190° und schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 194° und 198° unter Zers. — $NaC_{20}H_{20}O_5N_3$. Nadeln (aus 90%igem Alkohol). Färbt sich bei 200° gelb und zersetzt sich zwischen 245° und 250° vollständig. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Dimethylester $C_{21}H_{22}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 13 g γ-Phenyl-γ-phenacyl-brenzweinsäure mit 20 g konz. Schwefelsäure und 100 g Methylalkohol (STOBBE, *A.* **314**, 128). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 77—79°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther. — Wird durch Natriummethylat in 2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)-methylester übergeführt.

Diäthylester $C_{23}H_{26}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Dimethylester (s. o.). — Platten (aus Äther + Petroläther). F: 60—62°; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroläther (STOBBE, *A.* **314**, 129).

3. ***β-Oxo-δ-phenyl-γ-benzyl-butan-α.γ-dicarbonsäure, α.α-Dibenzyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure*** $C_{19}H_{18}O_5 = HO_2C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α.α-Bis-[4-nitro-benzyl]-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{23}H_{24}O_9N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen äquivalenter Mengen Natrium-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester und 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol (neben anderen Produkten) (FICHTER, WORTSMANN, *B.* **37**, 1992). — Krystalle (aus Eisessig). F: 118—119°. — Gibt beim Verseifen mit HCl α.α'-Bis-[4-nitro-benzyl]-aceton.

6. **γ-Phenyl-β-benzoyl-pimelinsäure,** (Diphenylketoctonsäure) $C_{20}H_{20}O_5 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge durch Oxydation der Diphenyloctolactonsäure $\underset{HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO}{C_6H_5\cdot CH\text{———}O}$ (Syst. No. 2619) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, neben Benzoesäure als Hauptprodukt (FITTIG, HADORFF, *A.* **334**, 85, 126). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 132°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Geht durch Reduktion mit 4%igem Natriumamalgam wieder in Diphenyloctolactonsäure über. — $Ag_2C_{20}H_{18}O_5$. Weißer Niederschlag. — $BaC_{20}H_{18}O_5$ Krystallinischer Niederschlag.

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_5$.

1. ***9-Oxo-fluoren-dicarbonsäure-(1.7), Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7)*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FORTNER, *M.* **25**, 451. — *Darst.* Man löst 10 g Retenchinon (Bd. VII, S. 819) in 35 ccm konz. Schwefelsäure, gießt in das 8—10fache Vol. kaltes Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, dann mit Soda und bringt ihn in eine Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 400 ccm 25%iger Kalilauge; man kocht das Gemisch 1 Stde. unter Einleiten von Wasserdampf und Erhaltung des Volumens, entfärbt die evtl. noch grüngefärbte Lösung durch einige Tropfen Alkohol, gießt vom abgesetzten MnO_2 ab, setzt Salzsäure fast bis zur

[Formel: HO_2C, CO, CO_2H — Fluorenon-Gerüst]

neutralen Reaktion zu, dampft etwas ein, läßt erkalten, gießt von dem auskrystallisierten KCl ab und fällt mit Mineralsäure; den hellgelben flockigen, etwas harzigen Niederschlag löst man in wenig Alkali und erwärmt unter Zusatz von $KMnO_4$-Krystallen, bis die Lösung durch Säure hellgelb und harzfrei gefällt wird; den mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag löst man in siedendem Barytwasser, leitet in die Lösung CO_2 ein, filtriert vom $BaCO_3$ ab und fällt mit Salzsäure; den Niederschlag, der außer der Fluorenon-dicarbonsäure noch viel Oxyisopropyl-fluorenon-carbonsäure $HO_2C\cdot C_6H_3\overset{CO}{\text{——}}C_6H_3\cdot C(OH)(CH_3)_2$ (S. 976) enthält, erwärmt man sehr allmählich mit verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. H_2SO_4 + 3 Tle. H_2O) und der 5—6-fachen Menge $K_2Cr_2O_7$ zum Sieden und kocht schließlich 6—7 Stunden lang; die ausgeschiedene Fluorenon-dicarbonsäure wäscht man mit Wasser und krystallisiert wiederholt aus Eisessig um (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 151). — Schwefelgelbe mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Am leichtesten löslich in Nitrobenzol, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, noch schwerer in Wasser, Äther, $CHCl_3$ und Benzol (B., H.). — Verändert sich nicht bei 270°; bei höherer Temp. wird 1 Mol. CO_2 abgespalten unter Bildung der Fluorenon-carbonsäure-(2) (S. **774**) (B., H.). Bei der trocknen Destillation des Silbersalzes entstehen Fluorenon-carbonsäure-(2) und Fluorenon (B., H.), letzteres jedoch nur in geringer Menge, wenn die Destillation im Vakuum vorgenommen wird (F.). Wird durch Zink und HCl + Eisessig oder durch Natriumamalgam in Fluoren-dicarbonsäure-(1.7) (Bd. IX, S. 944) umgewandelt (B., H.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.4′ oder 2.4.3′) (Bd. IX, S. 986) (B., H.). Zerfällt beim Erhitzen mit Kalkhydrat in CO_2 und Diphenyl (B., H.). Liefert mit Hydroxylamin ein Oxim (s. u.) (B., H.). — $Ag_2C_{15}H_6O_5$. Schwefelgelber Niederschlag. Etwas löslich in Wasser (B., H.).

Oxim $C_{15}H_9O_5N = HO\cdot N:C_{13}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen des Ammoniumsalzes der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) mit salzsaurem Hydroxylamin (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 155). — Strohgelbe Flocken. Verändert sich nicht bei 280°.

Monomethylester vom Schmelzpunkt 260—261° $C_{16}H_{10}O_5 = O:C_{13}H_6(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Halbverseifung des Dimethylesters (s. u.) in Benzol mit methylalkoh. Kali (LUX, *M.* **29**, 767). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform oder viel Benzol). F: 260—261° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Silbersalz. Gibt, im Vakuum trocken destilliert, etwas Fluorenon und den Methylester der Fluorenon-carbonsäure-(2).

Monomethylester vom Schmelzpunkt 275—277° $C_{16}H_{10}O_5 = O:C_{13}H_6(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch partielle Esterifizierung der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) mit siedendem Methylalkohol und HCl (LUX, *M.* **29**, 768). — Gelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 275—277° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Silbersalz. Gibt, im Vakuum trocken destilliert, hauptsächlich den Metbylester der Fluorenon-carbonsäure-(2).

Dimethylester $C_{17}H_{12}O_5 = O:C_{13}H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 154). — Krystalle (aus Benzol). F: 184° (B., H.), 188—189° (korr.) (LUX, *M.* **29**, 767).

Diäthylester $C_{19}H_{16}O_5 = O:C_{13}H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf eine siedende alkoh. Lösung der Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 154). — Goldgelbe flache Nadeln. F: 114,5°.

2. ***Pyrensäure*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, *A.* **351**, 230. — *B.* Bei der Oxydation von Pyren (Bd. V, S. 693) oder Pyrenchinon (Bd. VII, S. 824) durch Chromsäure (BAMBERGER, PHILIP, *A.* **240**, 168). — *Darst.* Man mengt 50 g fein zerriebenes Pyren mit 200 g $K_2Cr_2O_7$, 250 g H_2SO_4 und 1250 g H_2O, erwärmt bis zum Eintritt der Reaktion, nach deren Beendigung man noch 8 Stunden lang kocht, bis die Lösung grün wird; dann gießt man Wasser hinzu, dekantiert den gebildeten Niederschlag und erwärmt ihn wiederholt je 5—6 Stunden lang unter häufigem Umschütteln mit verd. Sodalösung auf ca. 50°; hierbei bleibt Pyrenchinon ungelöst, das man nun in gleicher Weise oxydiert; die Sodalösungen fällt man durch Säure, kocht den erhaltenen Niederschlag mehrere Stunden lang mit Eisessig und Tierkohle und dampft die filtrierte Lösung ein; die ausgeschiedenen Krystalle (Pyrensäureanhydrid) löst man in Alkali und fällt die Lösung durch Säure (B., PH.). — Hellgelbe flimmernde Blättchen. Äußerst schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und Aceton; vollständige Lösung erfolgt erst bei längerem Kochen (B., PH.). Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (B., PH.). Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung (B., PH.). Wird von $KMnO_4$ zu Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) oxydiert (B., PH.). Geht durch Erhitzen auf 120° oder durch Kochen mit Eisessig in das Anhydrid $C_{13}H_6(:O)<\frac{CO}{CO}>O$ (Syst. No. 2499) über

HC:CH·CO

HO₂C CO₂H

(B., PH.). Löst sich in NH_3 unter Bildung des Imids $C_{13}H_6(:O)<_{CO}^{CO}>NH$ (Syst. No. 3237) (B., PH.). Beim Erhitzen mit Kalkhydrat entsteht Pyrenketon (Bd. VII, S. 471) (B., PH.). Pyrensäure liefert mit salzsaurem Hydroxylamin ein Oxim, mit salzsaurem Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (Syst. No. 2050) (B., PH.). — $Ag_2C_{15}H_6O_5$. Bernsteingelber schleimiger Niederschlag (B., PH.). — $BaC_{15}H_6O_5 + H_2O$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Ockergelber Niederschlag. Verliert das Krystallwasser bei 130° (B., PH.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{12}O_5$.

1. ***γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-propylen-α.α-dicarbonsäure, Desylidenmalonsäure*** $C_{17}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(CO_2H)_2$. *B.* Der Monoäthylester entsteht neben Benzoinylmalonsäure-monoäthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 1033) durch Vermischen von 50 g Benzil mit 38 g Malonester und der Lösung von 5,5 g Natrium in 65 g absol. Alkohol; man läßt 2 Tage stehen, versetzt mit sehr verd. Schwefelsäure in der Kälte, schüttelt mit Äther aus, destilliert die abgehobene äther. Schicht ab und löst den Rückstand in Eisessig; dann destilliert man die Hauptmenge des Eisessigs ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Äther aus; den äther. Auszug schüttelt man mit Sodalösung, erhitzt die abgehobene wäßr. Schicht mit Natron auf dem Wasserbade und fällt mit verd. Schwefelsäure (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 134). Der Äthylester entsteht auch beim Kochen von Benzoinylmalonsäureester mit Eisessig (J., D.). — Nadeln. F: 130°. — Zerfällt bei 190° in CO_2 und Desylidenessigsäure (S. 777). Beim Aufkochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) entstehen CO_2, Desylessigsäure (S. 764) und deren Anhydrid. — $Ag_2C_{17}H_{10}O_5$. Nadeln (aus heißem Wasser).

Monoäthylester $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Glänzende Prismen (aus Essigester + Ligroin). F: 124° (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 134).

Diäthylester $C_{21}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Malonester und Benzil durch Kondensation mittels heißer Natriumäthylatlösung (THIELE, STRAUS, *A.* **319**, 179). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70—71°. — Wird durch alkoh. Kalilauge glatt zu Desylidenmalonsäure verseift.

2. ***2-Methyl-3-äthylon-4.5-phthalyl-cyclopentadien-(1.4 oder 2.4)-carbonsäure-(1), Methyl-acetyl-naphthindenchinon-carbonsäure*** $C_{17}H_{12}O_5 =$ $C_6H_4<_{CO\cdot C——C(CO_2H)}^{CO\cdot C\cdot CH(CO\cdot CH_3)}>C\cdot CH_3$ oder $C_6H_4<_{CO\cdot C\cdot CH(CO_2H)}^{CO\cdot C\cdot C(CO\cdot CH_3)}>C\cdot CH_3$.

Äthylester $C_{19}H_{16}O_5 = (O:)_2C_{13}H_5(CH_3)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 24-stdg. Stehenlassen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-[α-acetessigsäure]-(2)-äthylester (S. 879) mit 2 Mol.-Gew. Natrium-acetylaceton in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2406). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol + wenig Eisessig). F: 177°.

3. Acetyl-dibenzoyl-essigsäure, α.α-Dibenzoyl-acetessigsäure $C_{18}H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CO\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{20}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CO\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt 50 g Kupferacetessigester, verteilt in absol. Äther, mit 150 g Benzoylchlorid (NEF, *A.* **258**, 273; **266**, 100). Aus Kupfer-benzoylacetessigester, verteilt in Äther, und Benzoylchlorid (BERNHARD, *A.* **282**, 185). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig (N., *A.* **258**, 274). — Brom spaltet bei — 15° Benzoylbromid ab (B.). Mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entstehen Äthylbenzoat, Natriumbenzoat und Acetessigester (N., *A.* **266**, 101). Ähnlich entsteht mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin Benzoesäure-phenylhydrazid und Benzoesäure (N., *A.* **266**, 101).

4. ε-Oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen-γ.γ-dicarbonsäure, α-Styryl-β-benzoylisobernsteinsäure, Styryl-phenacyl-malonsäure $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Äthylester-nitril, α-Styryl-β-benzoyl-α-cyan-propionsäure-äthylester, Styrylphenacyl-cyanessigsäure-äthylester $C_{21}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Styrylcyanessigsäureäthylester, Natriumäthylat und ω-Brom-acetophenon in Alkohol (HAWORTH, *Soc.* **95**, 484). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 110°. Die Lösung in H_2SO_4 ist rot.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{18}O_5$.

1. ***β-Styryl-β-phenacyl-isobernsteinsäure*** (Cinnamalacetophenon-Malonsäure) $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters mit wäßr.-alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, *C.* **1903** II, 944; VORLÄNDER, STAUDINGER, *A.* **345**, 219). — Nadeln (aus viel heißem Wasser). F: 163°; leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Petroläther (ST.; V., ST.). — Liefert beim Erhitzen auf 165—170° β-Styryl-β-phenacyl-propionsäure (S. 781) (ST.; V., ST.).

Diäthylester $C_{24}H_{26}O_5 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und Malonester in Äther bei Gegenwart von Natriumäthylat (STAUDINGER, *C.* **1903** II, 944; VORLÄNDER, ST., *A.* **345**, 218). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 92—93°; leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther, Ligroin und Wasser; gibt mit konz. Schwefelsäure kaum eine Färbung (ST.; V., ST.).

2. ***α-Acetyl-β.β'-dibenzoyl-isobuttersäure, α.α-Diphenacyl-acetessigsäure*** $C_{20}H_{18}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$.

α.α-Diphenacyl-acetessigsäure-äthylester $C_{22}H_{22}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Darstellung des α-Phenacyl-acetessigesters (S. 820) aus Acetessigester, ω-Brom-acetophenon und alkoh. Natriumäthylat; verseift man das Reaktionsprodukt (den rohen α-Phenacyl-acetessigester) durch mehrstündiges Stehenlassen mit 2%iger wäßr. Kalilauge, so bleibt der in geringer Menge vorhandene α.α-Diphenacyl-acetessigester unverseift im Rückstand; man behandelt diesen Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisiert den ungelöst gebliebenen Anteil aus viel absol. Alkohol um; den in großen durchsichtigen Krystallen sich ausscheidenden α.α-Diphenacyl-acetessigester trennt man dann von seinen Beimengungen auf mechanischem Wege (PAAL, HÖRMANN, *B.* **22**, 3225; vgl. P., DEMELER, *B.* **29**, 2092). — Prismen (aus Alkohol), Tafeln (aus $CHCl_3$ + Ligroin). Monoklin prismatisch (OEBBEKE, *B.* **22**, 3227; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 261). F: 82—83°; schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, CS_2, Eisessig, Essigester, Aceton und Benzol (P., H.). — Alkoholisches Kali spaltet in Diphenacylessigsäure und Essigsäure (P., H.).

Monoxim $C_{22}H_{23}O_5N = HO\cdot N:C_{19}H_{17}(:O)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.α-Diphenacyl-acetessigester, überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Soda durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade (PAAL, HÖRMANN, *B.* **22**, 3228). — Amorph. F: 61—63°. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

Dioxim $C_{22}H_{24}O_5N_2 = (HO\cdot N:)_2C_{19}H_{17}(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der des Monoxims, bei etwas längerem Erhitzen (PAAL, HÖRMANN, *B.* **22**, 3229). — Amorph. F: 61—63°. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

Trioxim $C_{22}H_{25}O_5N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5]_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der des Monoxims, bei mehrstündigem Erhitzen, Anwendung eines großen Überschusses Hydroxylamin und großer Konzentration (PAAL, HÖRMANN, *B.* **22**, 3229). — Amorph. F: 66° bis 68°. Löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungmitteln.

6. β-Phenyl-α.γ-diacetyl-γ-benzoyl-buttersäure $C_{21}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester (Acetessigester-Benzalbenzoylaceton) $C_{23}H_{24}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. α-Benzal-α-benzoyl-aceton (Bd. VII, S. 816) und Acetessigester in absol. Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KNOEVENAGEL, ERLER, *B.* **36**, 2135). — Krystalle (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Chloroform Benzol, Eisessig und wäßr. Alkohol, unlöslich in kaltem Ligroin. — Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol.-alkoh. Lösung den Äthylester der 2.4-Diphenyl-3-äthylon-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) (S. 841).

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$.

1. 1.4-Dioxo-3-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1.4-Diketo-3-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2) bezw. 1.4-Dioxy-3-benzoyl-naphthoesäure-(2) $C_{18}H_{12}O_5 =$

$C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):C\cdot CO\cdot C_6H_5\\ C(OH):C\cdot CO_2H\end{matrix}$ s. S. 1011.

2. 4-Methoäthyl-2.6-diphenyl-3-[3²-metho-propylon-(3¹)]-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1), 4-Isopropyl-2.6-diphenyl-3-isobutyryl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1) $C_{27}H_{30}O_5$ =

$$(CH_3)_2CH\cdot C\begin{cases}C[CO\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2 \text{———————} CH(C_6H_5)\end{cases}C(CO_2H)_2.$$

Diäthylester $C_{31}H_{38}O_5$ = $[(CH_3)_2CH][(CH_3)_2CH\cdot CO]C_6H_4(C_6H_5)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriummalonester und Isopropylstyrylketon (Bd. VII, S. 376) (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1276). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin. Besitzt keine sauren Eigenschaften.

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_5$.

1. 4-[Benzoyl-carboxy-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-benzoylessigsäure-(4) bezw. **2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[benzoyl-carboxy-methid]-(4)** $C_{19}H_{12}O_5$ =

$$C_6H_4\begin{cases}C[CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H]:CH\\ CO\text{————————}CO\end{cases} \text{ bezw. } C_6H_4\begin{cases}C[:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H]\cdot CH\\ CO\text{————————}C\cdot OH\end{cases}$$

s. S. 1012.

2. 2-[Benzoyl-carboxy-methyl]-naphthochinon-(1.4), Naphthochinon-(1.4)-benzoylessigsäure-(2) $C_{19}H_{12}O_5$ =

$$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot C\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H\\ CO\cdot CH\end{cases}.$$

3-Chlor-2-[benzoyl-carbomethoxy-methyl]-naphthochinon-(1.4), 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-benzoylessigsäure-(2)-methylester $C_{20}H_{13}O_5Cl$ = $C_6H_4\begin{cases}CO\cdot C\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3\\ CO\cdot CCl\end{cases}$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) und Natrium-benzoylessigsäuremethylester in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2405). — Gelbes Krystallpulver (aus viel Methylalkohol). F: 172—173°.

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_5$.

1. 3-Oxo-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-inden-carbonsäure-(1)[1]**, [α.γ-Diketo-β-hydrindyl]-indon-carbonsäure** $C_{19}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ C(CO_2H)\end{cases}C\cdot HC\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}C_6H_4$$

B. Durch Erhitzen von 3-Brom-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 900) mit alkoh. Kali (STADLER, *B.* **35**, 3959). Durch Einw. von Alkali auf die Lactone der 1-Alkyloxy-3-oxo-2-[2-oxy-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-hydrinden-carbonsäuren-(1) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2568) (ST.). — Dunkelgelbe Pyramiden (aus Eisessig, Benzol oder Alkohol). F: 242°. Löslich in Alkalien. — Gibt kein Acetylderivat.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\ C(O\cdot R)\end{cases}CH\cdot C\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}C_6H_4 \quad (CO\text{———}O)$$

3-Oxo-2-[2-brom-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-inden-carbonsäure-(1), [β-Brom-α.γ-diketo-β-hydrindyl]-indon-carbonsäure $C_{19}H_9O_5Br$ = $C_6H_4\begin{cases}CO\\ C(CO_2H)\end{cases}C\cdot BrC\begin{cases}CO\\ CO\end{cases}C_6H_4$. *B.* Durch Bromieren der 3-Oxo-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-inden-carbonsäure-(1) (s. o.) in CS_2 (STADLER, *B.* **35**, 3959). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 234°. — Geht beim Erhitzen mit Wasser sowie beim Behandeln mit verd. Alkali oder Essigsäure in Bisdiketohydrinden über.

2. 2-[2-Carboxy-benzoyl]-diphenylessigsäure $C_{22}H_{16}O_5$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Phenyl-1.2-benzoylen-inden (Bd. VII, S. 542) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton (KOHLER, *Am.* **37**, 380). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 131—133°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin.

---

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

3. **α.α.α'-Tribenzyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure** $C_{26}H_{24}O_5$ = $HO_2C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{30}H_{32}O_5$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch wiederholte Behandlung von Acetondicarbonsäurediäthylester mit Benzylchlorid und Natriumäthylat (FICHTER, SCHIESS, *B.* **34**, 1997). — Nädelchen. F: 82° (F., SCH.). — Bei der Verseifung mit Alkalien entstehen Dibenzylessigsäure, Benzylmalonsäure und ein bei 88—89° schmelzender Ester (F., SCH.; vgl. DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1267).

α.α.α'-Tris-[4-nitro-benzyl]-aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{30}H_{29}O_{11}N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2\cdot CO\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäurediäthylester, 3 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid und 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat, neben anderen Produkten (FICHTER, WORTSMANN, *B.* **37**, 1995). — Nadeln (aus Eisessig). F: 167,5—168,5°. — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150—160° zu Bis-[4-nitro-benzyl]-essigsäure und 4-Nitro-hydrozimtsäure gespalten.

n) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-30}O_5$.

1.2.6-Triphenyl-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3) $C_{26}H_{22}O_5$ =

$$OC\begin{matrix}\diagup CH(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\diagdown \\ \diagdown CH_2 \text{———} CH(C_6H_5)\diagup\end{matrix}C(C_6H_5)\cdot CO_2H.$$

3-Äthylester-1-nitril, 1.2.6-Triphenyl-1-cyan-cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{28}H_{25}O_3N$ = $OC\begin{matrix}\diagup CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\diagdown \\ \diagdown CH_2 \text{———} CH(C_6H_5)\diagup\end{matrix}C(C_6H_5)\cdot CN$. Vgl. die Verbindung $C_{28}H_{25}O_3N$ in Bd. IX, S. 583.

o) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-32}O_5$.

α-Oxo-α.β.ε-triphenyl-β.δ-hexadien-γ.δ-dicarbonsäure, [α-Methyl-benzyliden]-desyliden-bernsteinsäure, α-Methyl-α.δ-diphenyl-δ-benzoyl-fulgensäure[1] $C_{26}H_{20}O_5$ = $C_6H_5\cdot C(CH_3):C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester der Iso-[γ-methyl-γ-phenyl-itaconsäure] (Bd. IX, S. 907) und Benzil in Gegenwart von Natriumäthylat (STOBBE, *B.* **30**, 96). — Gelbes Krystallpulver. F: 227° bis 230° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol, heißem Äther, $CHCl_3$ und Aceton. Scheint durch Belichtung der äther. Lösung in eine stereoisomere Form überzugehen. — $K_2C_{26}H_{18}O_5$. Sehr wenig löslich in Alkohol.

p) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-36}O_5$.

α.α.α'.α'-Tetrabenzyl-aceton-α.α'-dicarbonsäure $C_{33}H_{30}O_5$ = $HO_2C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der rohe Diäthylester entsteht aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Benzylchlorid und Natriumäthylat; man verseift durch alkoh. Kali (DÜNSCHMANN, v. PECHMANN, *A.* **261**, 186). — Sehr lange Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 95°. — $Ag_2C_{33}H_{28}O_5$.

q) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-40}O_5$.

2.4.6-Triphenyl-3-benzoyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.1) $C_{33}H_{26}O_5$ =

$$C_6H_5\cdot C\begin{matrix}\diagup C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\diagdown \\ \diagdown CH_2 \text{———} CH(C_6H_5)\diagup\end{matrix}C(CO_2H)_2.$$

Diäthylester $C_{37}H_{34}O_5$ = $(C_6H_5\cdot CO)(C_6H_5)_3C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Natriummalonester (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1277). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197°.

---

[1]) Zum Namen „Fulgensäure" und den Stellungsbezeichnungen α und δ vgl. STOBBE, *B.* **38**, 3674.

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_7H_6O_6$.

1. ***Succinylmalonsäure*** $C_7H_6O_6$ = $\begin{matrix} H_2C\text{-}CO \\ | \\ H_2C\text{-}CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} H_2C\text{—}C:C(CO_2H)_2 \\ | \\ H_2C\text{—}CO \end{matrix} > O$.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_6 = C_5H_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ und **Äthylester-nitril (Succinylcyanessigester)** $C_9H_9O_4N = C_5H_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$ s. Syst. No. 2621.

2. ***Cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_7H_6O_6$ = $\begin{matrix} OC\cdot CH(CO_2H) \\ | \\ OC\cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > CH_2$ bezw. desmotrope Formen.

Diäthylester $C_{11}H_{14}O_6 = (O:)_2C_5H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Erhitzen eines Gemisches aus Oxalsäurediäthylester und Glutarsäurediäthylester mit Natriumäthylat auf 120°; man zerlegt die Natriumverbindung mit verd. Schwefelsäure (DIECKMANN, *B.* **27**, 966). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 118°; schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2 und Benzol, leicht in Äther und $CHCl_3$ (D., *B.* **27**, 966). Zeigt stark saure Eigenschaften; löst sich leicht in verd. Alkalien und in Sodalösung (D., *B.* **35**, 3207). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief bordeauxrot gefärbt (D., *B.* **27**, 966). — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Cyclopentandion-(1.2) (Bd. VII, S. 552) über (D., *B.* **30**, 1470). Wird von konz. Salzsäure und heißen Alkalien verharzt (D., *B.* **35**, 3206). Gibt beim Erwärmen mit Anilin in alkoholisch-essigsaurer Lösung das Monoanil $C_6H_5\cdot N:C_5H_4O(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 1655) (D., *B.* **35**, 3208). Beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung wird die Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{—}N:C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \\ | \\ \text{—}N:C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} > CH_2$ (Syst. No. 3672) gebildet (D., *B.* **35**, 3208). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Äther oder Alkohol entsteht das Bis-phenylhydrazon $(C_6H_5\cdot NH\cdot N:)_2C_5H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Syst. No. 2051) (D., *B.* **35**, 3207). — Ammoniumsalz. Krystallpulver (D., *B.* **35**, 3207). — $Na_2C_{11}H_{12}O_6 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallpulver. Wird bei 130—135° wasserfrei (D., *B.* **35**, 3207). — $CuC_{11}H_{12}O_6$. Hellgrüne Krystalle; sehr wenig löslich (D., *B.* **35**, 3207). — Eisensalz. Dunkelbraunrotes krystallinisches Pulver; in sehr viel Äther mit violetter Farbe löslich (D., *B.* **35**, 3207).

2. Oxo-carbonsäuren $C_8H_8O_6$.

1. ***Cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Diketo-hexahydroterephthalsäure*** bezw. ***Cyclohexadien-diol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxydihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_6 = HO_2C\cdot HC < \begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix} > CH\cdot CO_2H$ bezw. $(HO)_2C_6H_4(CO_2H)_2$, ***Succinylobernsteinsäure.*** Zur Konstitution vgl. BAEYER, NOYES, *B.* **22**, 2169.

B. Der Diäthylester entsteht aus Bernsteinsäurediäthylester bei der Einw. von Natrium oder Kalium (FEHLING, *A.* **49**, 192; vgl. EBERT, *A.* **229**, 46) bei Gegenwart von Alkohol (DUISBERG, *B.* **16**, 133) oder bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat (VOLHARD, *B.* **16**, 134). Der Diäthylester entsteht ferner: Bei 3—4-stdg. Erwärmen von 1 Tl. Bernsteinsäureäthylenester (Bd. II, S. 612) mit 1 Tl. Natriumäthylat auf 100° (VORLÄNDER, *A.* **280**, 186). Beim Versetzen von γ-Brom-acetessigester mit alkoholischem Ammoniak oder besser durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von γ-Brom-acetessigester in absol. Äther (D., *A.* **213**, 152, 156; *B.* **16**, 133) oder durch Eintröpfeln der äther. Lösung des γ-Brom-acetessigesters in mit Äther übergossenes trocknes Natriumäthylat (WEDEL, *A.* **219**, 94). Aus Natrium-acetessigester und γ-Brom-acetessigester in Äther (TREPHILJEW, Ж. **38**, 345; *C.* **1906** II, 784; *B.* **39**, 1863). Bei mehrtägigem Erhitzen von α-Jod-acetessigester mit AgCN im Wasserbade (SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 182). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester mit Zink und Salzsäure (BAEYER, *B.* **19**, 432).

Darstellung der Säure bezw. ihres Diäthylesters: Man kocht 4 g 2.5-Dioxy-terephthalsäurediäthylester einige Minuten mit 40 ccm $5^0/_0$iger Natronlauge, schüttelt die Lösung nach starkem Abkühlen 8—10 Minuten mit 35 g $3^0/_0$igem Natriumamalgam in einer verschlossenen Flasche und gießt die Lösung in stark gekühlte verd. Schwefelsäure, wobei sich Succinylobernsteinsäure abscheidet (B., N., *B.* **22**, 2168). — Man erhitzt 100 g Bernsteinsäurediäthylester mit einer

Lösung von 27 g Natrium in 150 ccm Alkohol 40 Stdn. auf 110° am Rückflußkühler, dampft dann ein, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf, neutralisiert mit verd. Schwefelsäure und krystallisiert den Succinylobernsteinsäureester aus Alkohol um (ASCHAN, Chemie der alicyclischen Verbindungen [Braunschweig 1905], S. 707; vgl. auch JEANRENAUD, *B.* **22**, 1282 Anm.). Man erhitzt 70 g Bernsteinsäurediäthylester, der mit 140 g absol. Äther verdünnt wurde, 3—4 Tage mit 2 Mol.-Gew. alkoholfreiem gepulvertem Natriumäthylat, destilliert den Äther ab, fügt die theoretische Menge verd. Schwefelsäure hinzu und krystallisiert den ausgeschiedenen Ester aus Alkohol um (PIUTTI, *G.* **20**, 167). Man tröpfelt in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. γ-Brom-acetessigsäure-äthylester und dem gleichen Volumen käuflichem absol. Alkohol eine Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in der zehnfachen Gewichtsmenge absol. Alkohol; man vermischt mit Wasser und reinigt den ausgeschiedenen Ester durch Lösen in verd. Natronlauge und rasches Fällen mit CO_2 (MEWES, *A.* **245**, 74). Die freie Säure gewinnt man aus dem Diäthylester durch Verseifen mit (nicht überschüssiger) n-Natronlauge unter Luftabschluß in der Kälte, Fällen des unveränderten Diäthylesters mit CO_2, Versetzen des Filtrats mit Essigsäure (welche den neben der Säure entstandenen Monoäthylester niederschlägt) und Fällen der filtrierten Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure (HERRMANN, *A.* **211**, 318, 321). In besserer Ausbeute gewinnt man die Säure aus dem Diäthylester durch Verseifen mit konz. Schwefelsäure bei 50—60° und darauffolgende Trennung von Monoäthylester nach HERRMANN (B., N., *B.* **22**, 2170).

Mikroskopische Nadeln. 1 Tl. löst sich in ca. 6600 Tln. Wasser von 19,5° (B., N., *B.* **22**, 2169). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (H., *A.* **211**, 321). Entwickelt bei 200°, ohne vollkommen zu schmelzen, CO_2 und liefert Cyclohexandion-(1.4) (Bd. VII, S. 556) (H., *A.* **211**, 321; B., N., *B.* **22**, 2170). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter CO_2-Entwicklung (H., *A.* **211**, 321).

Succinylobernsteinsäure-dimethylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_6H_6O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Eintragen von 9,5 g granuliertem Natrium (erhalten durch Schütteln von Natrium mit Petroleum, das auf 120° erhitzt ist) in 30 g Bernsteinsäuredimethylester, unter Zusatz einiger Tropfen Methylalkohol (EBERT, *A.* **229**, 52). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ kirschrot.

Succinylobernsteinsäure-monoäthylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_6H_6O_2(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Neben Succinylobernsteinsäure beim Verseifen des Succinylobernsteinsäurediäthylesters mit (nicht überschüssiger) Natronlauge unter Luftabschluß (HERRMANN, *A.* **211**, 319). — Grünlichweißes Krystallpulver, gelbliche Prismen (aus Äther). Schmilzt unter CO_2-Entwicklung bei 98°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Äther. Die alkoh. Lösung fluoresciert hellblau und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Reagiert sauer; löst sich in Alkalicarbonaten unter Aufbrausen. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und α.β-Succinylo-propionsäure-äthylester (S. 793).

Succinylobernsteinsäure-diäthylester $C_{12}H_{16}O_6$. Besitzt nach HANTZSCH (*B.* **48** [1915], 773) die Strukturformel $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C{<}{\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C(OH)\\ C(OH)\cdot CH_2\end{smallmatrix}}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. auch BAEYER, *A.* **245**, 190). Zur Konstitution der Salze des Succinylobernsteinsäurediäthylesters vgl. HANTZSCH, *B.* **39**, 3098.

B. und *Darst.* s. S. **893** im Artikel Succinylobernsteinsäure.

Farblose flache Nadeln oder hellgrüne Krystalle mit bläulicher Fluorescenz (aus Äther). Triklin pinakoidal (ARZRUNI, *A.* **211**, 313; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 648). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 57). Über Mischkrystalle von Succinylobernsteinsäureester und 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester: vgl. HERRMANN, *B.* **19**, 2235. Succinylobernsteinsäureester schmilzt bei 126—127°; sublimiert unter teilweiser Zersetzung in Nadeln; sehr wenig, aber unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen; D_4^{18}: 1,4019—1,4096 (HE., *A.* **211**, 314). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem, löslich in 62,5 Tln. absoluten Äthers bei 17° und in 58,8 Tln. bei 20°, leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, CS_2, Benzol und Ligroin (HE., *A.* **211**, 313). Die alkoh. Lösung fluoresciert intensiv hellblau (HE., *A.* **211**, 314). Die intensiv grünblaue Fluorescenz der wäßr.-alkoh. Lösung wird durch Wasserstoffionen nicht gestört (HANTZSCH, *B.* **40**, 1574). Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311. Absorption elektrischer Schwingungen: DR., *B.* **30**, 956. Succinylobernsteinsäureester verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, deren Alkalisalze schon durch CO_2 zerlegt werden (vgl. HE., *A.* **211**, 315, 319; *B.* **19**, 2229). Löslich in wäßr. Ammoniak (H. LIEBERMANN, *A.* **404** [1914], 273). Zur Lösung von Succinylobernsteinsäurediäthylester in wäßr. Natronlauge sind 2 Mol. NaOH erforderlich (HE., *A.* **211**, 315). Die Lösung in verd. Natronlauge ist von intensiv gelber Farbe (HE., *A.* **211**, 313). Die Krystalle des Esters färben sich beim Übergießen mit verd. Natronlauge intensiv orangerot und mit Barytwasser zinnoberrot (DUISBERG, *A.* **213**, 153). Die alkoh. Lösung des Succinylobernsteinsäureesters wird durch $FeCl_3$ kirschrot gefärbt (HE., *A.* **211**, 314).

Bei 3—4-stdg. Leiten von Luft durch eine Lösung von Succinylobernsteinsäureester in mehr als 2 Mol.-Gew. Alkali entsteht (neben anderen Produkten) 2.5-Dioxy-terephthalsäure (HE., *B.* **10**, 111). Durch Reduktion von Succinylobernsteinsäureester mit Natriumamalgam und Wiederveresterung der Reaktionsprodukte mit Alkohol und Salzsäure werden erhalten Cyclohexanol-(5)-on-(2)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (S. 1013) und Cyclohexandiol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (S. 540) (STOLLÉ, *B.* **33**, 390). Beim Einleiten von Chlor in die alkoh. Suspension des Succinylobernsteinsäureesters entsteht 3.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (S. 902) (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 1310). Durch Einw. von 4 Mol.-Gew. PCl_5 auf Succinylobernsteinsäureester im Wasserbade und Zersetzung der entstandenen Chloride mit Wasser werden 2.5-Dichlor-cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4) (Bd. IX, S. 785) und 2.5-Dioxy-terephthalsäure gebildet (LEVY, ANDREOCCI, *B.* **21**, 1464; LE., CURCHOD, *B.* **22**, 2106). Bei der Einw. von Bromwasser auf eine Suspension des Succinylobernsteinsäureesters in eiskaltem Wasser entsteht eine bromhaltige, krystallisierte, sehr unbeständige Verbindung (HERRMANN, *B.* **19**, 2229). Trägt man Brom in eine 40° warme Lösung des Esters in CS_2 ein, so entsteht 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester (HERRMANN, *A.* **211**, 327; vgl. auch HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 2800; HANTZSCH, *B.* **48** [1915], 784). Beim Einleiten nitroser Gase (aus Salpetersäure und As_2O_3) in eine absolut-äther. Lösung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters werden Dinitrososuccinylobernsteinsäurediäthylester (S. 897), etwas HCN, Oxalsäure, 2.5-Dioxy-terephthalsäurediäthylester u. a. Produkte gebildet (EBERT, *A.* **229**, 55, 85). Nicht überschüssige n-Natronlauge wirkt auf den Succinylobernsteinsäureester schon beim Stehen in der Kälte ein; bleibt durch aufgegossenes Benzol die Luft abgeschlossen, so erfolgt zum Teil Verseifung zu Succinylobernsteinsäuremonoäthylester und Succinylobernsteinsäure (HE., *B.* **10**, 108; *A.* **211**, 318); bei mehrtägiger Einw. von überschüssiger n-Alkalilauge auf den Ester (im geschlossenen Gefäß) wurden aus dem Reaktionsprodukte die Verbindung $(C_6H_8O_2)_x$ (S. 896) und die Säure $C_8H_{10}O_6$ (S. 896) isoliert (HE., *A.* **211**, 323, 325). Überschüssige siedende Alkalilauge zersetzt den Ester unter Bildung von CO_2, Alkohol, wenig Bernsteinsäure und amorphen schwarzbraunen Produkten (HE., *A.* **211**, 318). Bei 15-stdg. Kochen von Succinylobernsteinsäureester mit Natriumalkoholat in Alkohol erfolgt nur geringe Zersetzung (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1268). Beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäureester mit Ammoniumacetat entsteht das Diimid $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC{<}\frac{CH_2\cdot C(:NH)}{C(:NH)\cdot CH_2}{>}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (S. 897) (BAEYER, *B.* **19**, 429). Mit Hydroxylamin wird in neutraler oder alkal. Lösung Chinondioximcarbonsäureäthylester $(HO\cdot N:)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 803) gebildet (JEANRENAUD, *B.* **22**, 1282). Beim Kochen der alkoh. Lösung von Succinylobernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat entsteht die Verbindung $HN{<}\frac{N{=}C{-}CH_2{-}CH\cdot CO}{OC\cdot HC{-}CH_2{-}C{=}N}{>}NH$ (Syst. No. 4139) (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 472; *J. pr.* [2] **51**, 64). Beim Kochen von fein verteiltem Succinylobernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Alkohol erfolgt Verseifung und gleichzeitige glatte Spaltung in CO_2 und Cyclohexandion-(1.4) (BAEYER, *A.* **278**, 90). Beim Behandeln mit wäßr.-alkoh. Salzsäure entsteht neben Cyclohexandion-(1.4) eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$ (S. 897) (STOLLÉ, MÖRING, *B.* **37**, 3488).

Beim Erhitzen eines Gemisches aus Succinylobernsteinsäurediäthylester und seiner Dinatriumverbindung mit Methyljodid entsteht Methylsuccinylobernsteinsäurediäthylester $C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC{<}\frac{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}{>}C{<}\frac{CH_3}{CO_2\cdot C_2H_5}$ (S. 898) (BAEYER, *B.* **26**, 232). Behandelt man die Dinatriumverbindung mit Methyljodid, so wird Dimethylsuccinylobernsteinsäurediäthylester $\frac{CH_3}{C_2H_5\cdot O_2C}{>}C{<}\frac{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}{>}C{<}\frac{CH_3}{CO_2\cdot C_2H_5}$ (S. 899) gebildet (BA., *B.* **25**, 2122). Aus der Dinatriumverbindung und Äthyljodid entstehen zwei stereoisomere Diäthylsuccinylobernsteinsäurediäthylester (S. 900) (BA., *B.* **26**, 232). Beim Erhitzen der Dinatriumverbindung mit Benzylchlorid oder Benzyljodid entstehen zwei Ester $C_{26}H_{28}O_6$ von den Schmelzpunkten 148,5° und 140,5° (S. 542) (NEF, *A.* **258**, 302). Succinylobernsteinsäureester liefert bei längerem Erhitzen mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 200° 1.4-Diketo-hexamethylen-bis-dimethylacetal (Bd. VII, S. 556); ähnlich verläuft die Reaktion mit Äthylalkohol (STOLLÉ, *B.* **34**, 1344). Essigsäureanhydrid wirkt auf Succinylobernsteinsäureester beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° nicht ein (HE., *A.* **211**, 317). Erhitzt man den Ester mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 115—120°, so entsteht 2.5-Diacetoxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (S. 542) (WEDEL, *A.* **219**, 86). Dieselbe Verbindung entsteht auch aus der Dinatriumverbindung des Succinylobernsteinsäureesters mit Acetylchlorid (BAEYER, *B.* **19**, 428; NEF, *A.* **258**, 306). Beim Behandeln der Dinatriumverbindung mit Benzoylchlorid wird 2.5-Dibenzoyloxy-dihydroterephthalsäure-diäthylester vom Schmelzpunkt 165° (S. 542) gebildet (NEF, *A.* **258**, 310). Beim Kochen der Dinatriumverbindung mit Chlorameisensäureäthylester wird 2.5-Bis-[carbäthoxy-oxy]-dihydro-

terephthalsäure-diäthylester (S. 542) gebildet (KISHNER, Ж. 25, 129; *B.* 26 Ref., 590). Die Dinatriumverbindung gibt mit Acetamidin in Wasser die Verbindung der Formel I (Syst. No.

I. $HN\!<\!\!\begin{matrix}CO-C(-CH_2-)C-N=C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot C=N-C-CH_2-C-CO-NH\end{matrix}$ II. $HN\!<\!\!\begin{matrix}CO-C(-CH_2-)C-NH-C:NH\\ HN:C-NH-C-CH_2-C-CO-NH\end{matrix}$

4141) (BOGERT, DOX, *Am. Soc.* 27, 1304). Kocht man die Dinatriumverbindung mit Guanidinthiocyanat in absol. Alkohol, so entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4171) (Bo., DOX, *Am. Soc.* 27, 1137). Phenylisocyanat tritt mit Succinylobernsteinsäureester nicht in Reaktion (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* 23, 258). Beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäureester mit p-Toluidin entsteht N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (KNORR, *B.* 17, 545; vgl. H. LIEBERMANN, *A.* 404 [1914], 286). Beim Erwärmen von überschüssigem Succinylobernsteinsäureester mit Phenylhydrazin in Alkohol im Wasserbade entstehen N.N'-Diphenyl-dihydrobenzodipyrazolon der Formel III (Syst. No. 4139) und etwas Succinylobernsteinsäure-

III. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N-N=C-CH_2-CH-CO\\ OC-HC-CH_2-C=N-N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ IV. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N:C-CH_2-CH-CO\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC-CH_2-C=N-N\cdot C_6H_5\end{matrix}$

diäthylester-mono-phenylhydrazon (Syst. No. 2051); erhitzt man 1 Mol.-Gew. Succinylobernsteinsäureester mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Toluol unter Zusatz von Essigsäure, so entstehen Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon (bezw. 2.5-Bis-phenylhydrazino-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester) vom Schmelzpunkt 208° (Syst. No. 2051), das Phenylhydrazon des N-Phenyl-ketotetrahydrobenzopyrazoloncarbonsäure-äthylesters der Formel IV (Syst. No. 3697) und N.N'-Diphenyl-dihydrobenzodipyrazolon (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2054, 2055; vgl. KNORR, *A.* 238, 142; BA., JAY, JACKSON, *B.* 24, 2691). Bringt man 1 Mol.-Gew. Succinylobernsteinsäureester und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade in Lösung und läßt dann einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon (bezw. 2.5-Bis-phenylhydrazino-$\Delta^{2.5}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester) vom Schmelzpunkt 165° (Syst. No. 2051) und Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazon (bezw. 2.5-Bis-phenylhydrazino-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester) vom Schmelzpunkt 208° (BA., JAY, JACK., *B.* 24, 2690).

$Na_2C_{12}H_{14}O_6$. *B.* Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester und alkoh. Natronlauge (REMSEN, *B.* 8, 1409). Rote Nadeln, die beim Trocknen gelb werden (REMSEN, *B.* 8, 1409). Die wäßr. Lösung ist gelb (HERRMANN, *A.* 211, 315). Durch konz. Natronlauge wird das Salz aus der wäßr. Lösung gefällt (HE.). Verändert sich an der Luft rasch (HE.). — $KC_{12}H_{15}O_6$. Farblos (HE., *A.* 211, 315). Verändert sich rasch an der Luft. — $K_2C_{12}H_{14}O_6$. Orangefarbig (HE., *A.* 211, 315). Unbeständig. — $MgC_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Niederschlag, der zu einer dunkelroten, spröden, gummiähnlichen Masse eintrocknet. Verliert beim Erwärmen auf 80° Wasser und wird tiefgelb (HE., *A.* 211, 316). — $CaC_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Citronengelber Niederschlag (R.). — $BaC_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Rosenroter Niederschlag; wird beim Trocknen gelb; kann ohne Zersetzung mit Wasser oder Alkohol gekocht werden (R.).

Verbindung $(C_6H_8O_2)_x$ (Isochinontetrahydrid). *B.* Bei Einw. von überschüssiger Natronlauge auf Succinylobernsteinsäurediäthylester (HERRMANN, *A.* 211, 323). — *Darst.* Man versetzt Succinylobernsteinsäurediäthylester mit dem Doppelten der zur Lösung erforderlichen Menge Normalalkalilauge, läßt 8—14 Tage unter Luftabschluß stehen, setzt dann die zur Neutralisation nötige Menge H_2SO_4 hinzu, dampft bei gelinder Wärme ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus; man verdunstet den Alkohol, erwärmt den Rückstand mit $BaCO_3$ und Wasser, dampft ein und zieht abermals mit Alkohol aus, wodurch Isochinontetrahydrid sich löst, während das Bariumsalz der Säure $C_8H_{10}O_6$ (s. u.) ungelöst bleibt; die alkoh. Lösung wird verdunstet; aus dem zurückbleibenden Sirup scheidet sich nach längerem Stehen Isochinontetrahydrid ab (H.). — Glänzende Prismen mit $^1/_2H_2O$ (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 110° und schmilzt dann bei 170° unter Zersetzung. Langsam, aber reichlich löslich in Wasser; die Lösung schmeckt schwach süß und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Liefert bei der trocknen Destillation Cyclohexandion-(1.4). Wird von Brom in der Kälte nicht angegriffen. Die alkal. Lösung bräunt sich an der Luft. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

Säure $C_8H_{10}O_6$. *B.* Neben der Verbindung $(C_6H_8O_2)_x$ (s. o.) durch 8—14-tägiges Stehen von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit überschüssiger Alkalilauge unter Luftabschluß (HERRMANN, *A.* 211, 325). — *Darst.* Siehe oben bei der Verbindung $(C_6H_8O_2)_x$. Das in Alkohol unlösliche Bariumsalz löst man in Wasser, fällt mit Bleiacetat und zerlegt das Bleisalz durch H_2S (H.). — Glänzende Blätter oder Tafeln (aus Wasser). F: 139°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die

wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — Das Silbersalz ist ein leichtbeständiger amorpher Niederschlag. — $BaC_8H_8O_6 + 2H_2O$. Warzenförmige Krystallaggregate. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$. Konstitution wahrscheinlich: $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CO}>C:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CO$ bezw. $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot CH}{CH:C(OH)}>C\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CO$. *B.* Neben Cyclohexandion-(1.4) bei der Verseifung von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit wäßr.-alkoh. Salzsäure (STOLLÉ, MÖRING, *B.* **37**, 3488). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°.

2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. 2.5-Diamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{12}H_{18}O_4N_2 = (HN:)_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, **Succinylobernsteinsäurediäthylester-diimid.** Zur Konstitution vgl. BOGERT, DOX, *Am. Soc.* **27**, 1129. — *B.* Beim Zusammenschmelzen von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit Ammoniumacetat (BAEYER, *B.* **19**, 429). — *Darst.* Man schmilzt 1 Tl. Succinylobernsteinsäurediäthylester mit 5 Tln. Ammoniumacetat, erhitzt die Schmelze 1—2 Minuten zum Sieden, wäscht das erkaltete Produkt mit Wasser und krystallisiert es aus Alkohol um (BOGERT, DOX, *Am. Soc.* **27**, 1133). — Farblose (KAUFFMANN, *B.* **48** [1915], 1267) Nadeln (aus Alkohol). Trigonal (pyramidal oder trapezoedrisch?) (MUTHMANN, *A.* **258**, 272; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 649). Krystallisiert gut aus absol. Alkohol, Äthylnitrat oder Chloroform + Naphtha (Bo., D.). F: 181° (BA.), 177—178° (korr.) (Bo., D.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, in CS_2 und CCl_4 (Bo., D.), schwer löslich in Alkohol, Äther, leicht in Chloroform (BA.) und in siedendem Eisessig (Bo.). Verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu farblosen Salzen (BA.). Wird in konz. Schwefelsäure von Brom zu 2.5-Diamino-terephthalsäure-diäthylester oxydiert (BA.).

2.5-Bis-acetimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. 2.5-Bis-acetamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{16}H_{22}O_6N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot N:)_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, **Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-acetimid.** *B.* Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester-diimid beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder bei der Einw. von Acetylchlorid in Pyridin (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* **29**, 738). — Weiße, grünlich fluorescierende Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 215—216° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Äther.

2.5-Bis-benzimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. 2.5-Bis-benzamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{26}H_{26}O_6N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot N:)_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, **Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-benzimid.** *B.* Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester-diimid beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Pyridin (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* **29**, 738). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 225°. — Gibt bei Einw. von Brom in Essigsäureanhydrid eine bei 264° schmelzende Verbindung (vielleicht 2.5-Bis-benzamino-terephthalsäure-diäthylester).

Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-thiosemicarbazon $C_{14}H_{22}O_4N_6S_2 = (H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot N:)_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen der alkoh. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Succinylobernsteinsäurediäthylester mit 2 Mol.-Gew. Thiosemicarbazid im geschlossenen Gefäß (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2605). — Gelbe Krystallmasse. Schmilzt noch nicht bei 275°. Sehr wenig löslich.

1.4-Dinitroso-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. 1.4-Dinitroso-cyclohexadien-(2.5)-diol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{12}H_{14}O_8N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{ON}{C_2H_5\cdot O_2C}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{CO_2\cdot C_2H_5}$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{ON}{C_2H_5\cdot O_2C}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(OH)}{C(OH):CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{CO_2\cdot C_2H_5}$, **Dinitrososuccinylobernsteinsäure-diäthylester.** Zur Frage der Konstitution vgl. NEF, *A.* **258**, 272; HANTZSCH, *B.* **48** [1915], 773 Anm. — *B.* Bei wiederholtem Einleiten von trocknen nitrosen Gasen (aus Salpetersäure + As_2O_3) in eine Lösung von 1 Tl. Succinylobernsteinsäurediäthylester in 80 Tln. absol. Äther; der gebildete Niederschlag wird mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet (EBERT, *A.* **229**, 55). — Weißes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 113—114°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Färbt sich an feuchter Luft bald braun. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion. Wird von kaltem Wasser langsam in Oximinobernsteinsäuremonoäthylester (F: 110—111°) (Bd. III, S. 780) umgewandelt. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Spaltung in CO_2 und α-Oximino-propionsäure-äthylester (Bd. III, S. 617). Absol. Alkohol wirkt erst bei Siedehitze ein und erzeugt dann 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester.

2. ***2-Methyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_8H_8O_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{OC\cdot CH(CO_2H)}{OC\cdot CH(CO_2H)}>CH\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_5H_6O_2(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Methyl-glutarsäure-diäthylester und Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem Äther (DIECKMANN, *B.* **32**, 1932). — Prismatische Kryställchen (aus Alkohol). F: 108°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Äther und kaltem Alkohol, leichter in Benzol, leicht in $CHCl_3$. Leicht löslich in Alkalien. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung bräunlichrot bis violett.

3. ***Cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3)*** $C_8H_8O_6$ = $HO_2C\cdot CO\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot C(OH):C<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>C:C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Eintragen (bei nicht über 60°) von 60 ccm konz. Schwefelsäure in die unter Erhitzen bereitete, abgekühlte Lösung von 30 g Paraformaldehyd in 40 g Brenztraubensäure; man erwärmt 15 Minuten im Wasserbade, gießt nach längerem Stehen in 100 ccm Wasser und krystallisiert das nach mehreren Stunden in der Kälte ausgeschiedene Produkt aus Alkohol um (KALTWASSER, *B.* **29**, 2273). — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). F: 239,5 bis 240,5° (Zersetzung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol und $CHCl_3$. Die wäßr. Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ stark rotbraun gefärbt. Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Äthylen und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht das Anhydrid $C_8H_4O_4$ (Syst. No. 2763). Addiert 4 At. Chlor unter Bildung von 1.3-Dichlor-cyclobutan-bis-chlorglykolsäure-(1.3) (s. u.). Analog entsteht mit Brom 1.3-Dibrom-cyclobutan-bis-bromglykolsäure-(1.3) (s. u.). — $NH_4C_8H_7O_6$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $NaC_8H_7O_6$. Nadeln. — $KC_8H_7O_6$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_6O_6$. Glänzende Blättchen.

1.3-Dichlor-cyclobutan-bis-chlorglykolsäure-(1.3) $C_8H_8O_6Cl_4$ = $HO_2C\cdot CCl(OH)\cdot ClC<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>CCl\cdot CCl(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in mit 150 ccm Essigester übergossene Cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3) (15 g) unter Kühlung, bis zur Lösung; man läßt einige Tage stehen (KALTWASSER, *B.* **29**, 2277). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei langem Erhitzen bei 182,5—183,5° unter HCl-Abspaltung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther.

1.3-Dibrom-cyclobutan-bis-bromglykolsäure-(1.3) $C_8H_8O_6Br_4$ = $HO_2C\cdot CBr(OH)\cdot BrC<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>CBr\cdot CBr(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Cyclobutan-dioxalylsäure-(1.3) und 4 At. Brom in Essigester (KALTWASSER, *B.* **29**, 2278) — Nadeln. F: 165—170° (HBr-Abspaltung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Benzol.

3. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{10}O_6$.

1. ***1-Methyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Methylsuccinylobernsteinsäure*** $C_9H_{10}O_6 = HO_2C\cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CO\\CO\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_6 = CH_3\cdot C_6H_5O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Succinylobernsteinsäurediäthylester (S. 894) und dessen Dinatriumverbindung mit Methyljodid (BAYER, *B.* **26**, 232). — Flüssig. Kp_{15}: 181—182°. Löst sich ohne Zersetzung in verd. Alkali.

2. ***2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_9H_{10}O_6$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH(CO_2H)\\CO\cdot CH(CO_2H)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH_3$.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_6 = (O:)_2C_6H_5(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. α-Äthyliden-acetessigsäure-äthylester und 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumäthylat (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2344). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. frisch dargestellten Natriumäthylates in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Äthylidenmalonsäurediäthylester und 1 Mol.-Gew. Acetessigester (K., *A.* **289**, 170). — Krystalle (aus Benzol); F: 85°; krystallisiert aus Wasser mit 1 H_2O und schmilzt dann bei 75°; unlöslich in Ligroin (K., *B.* **27**, 2344). Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Methyldihydroresorcin (F: 122°) (Bd. VII, S. 558) (K., *A.* **289**, 170). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 120° wird die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4139) gebildet (K., *B.* **27**, 2344).

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N{-}N{=}C{-}CH_2{-}C{=}N{-}N\cdot C_6H_5 \\ \quad OC{-}HC{-}CH(CH_3){-}CH{-}CO \end{array}$$

3. ***1.1-Dimethyl-cyclopentandion-(3.4)-dicarbonsäure-(2.5), Diketoapocamphersäure*** $C_9H_{10}O_6 = \begin{matrix} OC\cdot CH(CO_2H) \\ OC\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$.

Dimethylester $C_{11}H_{14}O_6 = (O:)_2C_5H_2(CH_3)_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf ein Gemisch von $\beta.\beta$-Dimethyl-glutarsäure-dimethylester (Bd. II, S. 684) und Oxalsäuredimethylester in Äther (DIECKMANN, *B.* **32**, 1934; KOMPPA, *B.* **34**, 2472). — *Darst.* Man schüttelt feingepulvertes Natriummethylat, dargestellt aus 29,4 g Natriumstaub und 40,5 g absol. Methylalkohol, mit 76 g Oxalsäuredimethylester, dann nach Zusatz von 250—300 ccm absol. Äther mit 20 g $\beta.\beta$-Dimethyl-glutarsäure-dimethylester, destilliert den Äther ab, erhitzt im Ölbad 2—3 Stdn. auf 120°, dann 10—12 Stdn. auf 140° und trägt das nach dem Erkalten gepulverte Reaktionsprodukt in kalte verd. Schwefelsäure ein (K., *A.* **368**, 137). — Prismen oder Blättchen, bei langsamer Krystallisation Tafeln (aus Alkohol). F: 116° (K., *A.* **368**, 139), 117° (D.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol; leicht löslich in verd. Alkalilauge und in Sodalösung, daraus durch Ansäuern wieder unverändert fällbar; gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ dunkelbraunviolette Färbung; beim Schütteln seiner äther. Lösung mit Kupferacetatlösung entsteht eine in Wasser und Äther unlösliche Kupferverbindung (K., *A.* **368**, 140). — Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Sodalösung unter Durchleiten von CO_2 und nachfolgende Verseifung in Dioxyapocamphersäure (S. 540) überführen (K., *A.* **368**, 141). Mit Natriummethylat und CH_3I in Methylalkohol entstehen Diketocamphersäuredimethylester (s. u.) und Methoxy-keto-dehydrocamphersäure-dimethylester (S. 1016) (KOMPPA, *B.* **36**, 4332; *A.* **370**, 218, 229).

Monoxim des Dimethylesters $C_{11}H_{15}O_6N = HO\cdot N:C_5H_2O(CH_3)_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Diketoapocamphersäuredimethylester, 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. K_2CO_3 in wäßr. Methylalkohol (KOMPPA, *A.* **368**, 140). — Nädelchen (aus Wasser). F: 149—150°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_6 = (CH_3)_2C_5H_2O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus $\beta.\beta$-Dimethyl-glutarsäurediäthylester und Oxalsäurediäthylester durch Kondensation mit Natriumäthylat (KOMPPA, *B.* **32**, 1424; **34**, 2472; *A.* **368**, 141; DIECKMANN, *B.* **32**, 1933). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96° (D.), 97—98° (K., *A.* **368**, 141).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_6$.

1. ***1.4-Dimethyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Dimethylsuccinylobernsteinsäure*** $C_{10}H_{12}O_6 = HO_2C\cdot(CH_3)C\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_6 = (O:)_2C_6H_4(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters und CH_3I (BAEYER, *B.* **25**, 2122). — F: 72,5° (B.). Kp_{14}: gegen 192° (B.). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen zwei diastereoisomere Formen des 1.4-Dimethyl-cyclohexandions-(2.5) (Bd. VII, S. 563) (B.; ZELINSKY, NAUMOW, *B.* **31**, 3206). Mit Phenylhydrazin entsteht eine bei 207° schmelzende Verbindung (B.).

2. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3), Diketocamphersäure*** $C_{10}H_{12}O_6 = \begin{matrix} OC\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ OC\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>C(CH_3)_2$.

Dimethylester $C_{12}H_{16}O_6 = (O:)_2C_5H(CH_3)_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Diketoapocamphersäuredimethylester (s. o.) mit Methyljodid und Natriummethylat in absol. Methylalkohol (KOMPPA, *B.* **36**, 4332; *A.* **370**, 219). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 85—88°; leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in Wasser, Petroläther; löslich in Sodalösung. Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung im CO_2-Strom und nachfolgende Verseifung in 4.5-Dioxy-camphersäure (S. 540) überführen. — $Cu(C_{12}H_{15}O_6)_2$. Blaugrüne Prismen. Löslich in Aceton, Benzol, Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3. ***1.2-Diäthylon-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{10}H_{12}O_6 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H \\ H_2C\cdot C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Versetzen der in Äther verteilten Dinatriumverbindung des $\alpha.\alpha'$-Diacetyl-adipinsäure-diäthylesters mit einer äther. Lösung von 2 At.-Gew. Jod und Kochen des entstandenen Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **51**, 27). — Krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol. H_2O in perlmutterglänzenden Schuppen. Wird bei 80°

rasch wasserfrei. Schmilzt bei 210° unter Abgabe von CO_2. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, Chloroform, Petroläther und Benzol.

4. ***1.3 - Diäthyl - cyclobutandion - (2.4) - dicarbonsäure - (1.3)*** $C_{10}H_{12}O_6$ = $HO_2C\cdot(C_2H_5)C{<}^{CO}_{CO}{>}C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{14}H_{20}O_6 = (O:)_2C_4(C_2H_5)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man versetzt Zinkspäne allmählich mit einer Lösung von Äthylbrommalonsäureäthylesterchlorid in absol. Äther und kocht nach Beendigung der ersten heftigen Reaktion 4 Stdn. (STAUDINGER, BEREZA, *B.* **42**, 4916). — Dickes Öl von schwachem Geruch. Destilliert im absol. Vakuum bei 113° bis 116°. — Geht beim Erhitzen auf 180—200° unter 15 mm Druck in Äthylketencarbonsäureäthylester (Bd. III, S. 734) über. Gibt mit Anilin Äthylmalonsäureäthylesteranilid (Syst. No. 1618).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_6$.

1. ***1-Propyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Propylsuccinylobernsteinsäure*** $C_{11}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CO}_{CO\cdot CH_2}{>}C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{22}O_6 = (O:)_2C_6H_5(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Succinylobernsteinsäurediäthylester und seiner Dinatriumverbindung mit Propyljodid (BAEYER, *B.* **26**, 232). — Flüssig. Kp_{15}: ca. 200°.

2. ***1-Methoäthyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Isopropylsuccinylobernsteinsäure*** $C_{11}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot HC{<}^{CH_2\cdot CO}_{CO\cdot CH_2}{>}C[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{22}O_6 = (O:)_2C_6H_5[CH(CH_3)_2](CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Succinylobernsteinsäurediäthylester und seiner Dinatriumverbindung mit Isopropyljodid (BAYER, *B.* **26**, 232). — Flüssig. Kp_{15}: ca. 200°.

6. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{16}O_6$.

1. ***1-Methyl-4-propyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Methylpropylsuccinylobernsteinsäure*** $C_{12}H_{16}O_6$ = $HO_2C\cdot(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C{<}^{CH_2\cdot CO}_{CO\cdot CH_2}{>}C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{16}H_{24}O_6 = (CH_3)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C_6H_4(:O)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen einer Lösung von Propylsuccinylobernsteinsäurediäthylester (s. o.) in Benzol mit Natriumäthylat und CH_3I im geschlossenen Rohr auf 100° (BAEYER, *B.* **26**, 233). — Öl. Kp_{15}: 195—200°.

2. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), p-Menthandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Methylisopropylsuccinylobernsteinsäure*** $C_{12}H_{16}O_6 = HO_2C\cdot[(CH_3)_2CH]C{<}^{CH_2\cdot CO}_{CO\cdot CH_2}{>}C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{16}H_{24}O_6 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_4(:O)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen einer Lösung von Isopropylsuccinylobernsteinsäurediäthylester (s. o.) in Benzol mit Methyljodid und Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 100° (BAEYER, *B.* **26**, 233). — Öl. Kp_{15}: 195—200°.

3. ***1.4-Diäthyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Diäthylsuccinylobernsteinsäure*** $C_{12}H_{16}O_6 = HO_2C\cdot(C_2H_5)C{<}^{CH_2\cdot CO}_{CO\cdot CH_2}{>}C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{16}H_{24}O_6 = (O:)_2C_6H_4(C_2H_5)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bildet sich in zwei stereoisomeren Formen aus der Dinatriumverbindung des Succinylobernsteinsäurediäthylester und C_2H_5I (BAEYER, *B.* **26**, 232).

a) cis-Form(?). Öl. Kp_{15}: 215°.

b) trans-Form(?). F: 65—66°.

4. ***2.6 - Dimethyl - 1 - äthylon - cyclohexanon - (4) - dicarbonsäure - (1.3)*** $C_{12}H_{16}O_6 = OC{<}^{CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)}_{CH_2\text{———}CH(CH_3)}{>}C{<}^{CO\cdot CH_3}_{CO_2H}$.

Diäthylester $C_{16}H_{24}O_6 = (CH_3)_2(CH_3\cdot CO)C_6H_5(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Äthylidenacetessigsäure-äthylester mit Natriumphenolat in absol.-äther. Suspension (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 115). — Öl. Kp_{28}: 258—260°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot.

7. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{20}O_6$.

1. ***1.4-Dipropyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Dipropyl-succinylobernsteinsäure*** $C_{14}H_{20}O_6$ =
$HO_2C\cdot(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{18}H_{28}O_6 = (O:)_2C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bildet sich in zwei stereoisomeren Formen aus der Dinatriumverbindung des Succinylobernsteinsäure-diäthylesters und Propyljodid (BAEYER, *B.* **26**, 232).
a) cis-Form (?). Öl. Kp_{15}: 217—218°.
b) trans-Form (?). F: 86—87°.

2. ***1.4-Bis-methoäthyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Diisopropylsuccinylobernsteinsäure*** $C_{14}H_{20}O_6$ =
$HO_2C\cdot[(CH_3)_2CH]C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CO\cdot CH_2}>C[CH(CH_3)_2]\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{18}H_{28}O_6 = (O:)_2C_6H_4[CH(CH_3)_2]_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bildet sich in zwei stereoisomeren Formen aus der Dinatriumverbindung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters und Isopropyljodid (BAEYER, *B.* **26**, 232).
a) cis-Form (?). Öl. Kp_{15}: 215—220°.
h) trans-Form (?). F: 116—117°.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. **1-Methyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-oxalylsäure-(3)** $C_8H_6O_6$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{OC—CO}{CH_3\cdot HC—CO}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen des Äthylesters (s. u.) mit 10%igem Kali auf 50° (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1335). — Krystallisiert aus Essigester in grünlichen prismatischen Nädelchen mit 1 H_2O. Schmilzt nach Sintern bei 193°. Leicht löslich in heißem Essigester, Aceton, Alkohol, Wasser, etwas schwerer in heißem Eisessig, Äther, Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther.

Äthylester $C_{10}H_{10}O_6 = CH_3\cdot C_5H_2O_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylketon und Oxalester in Natriumäthylatlösung, neben Propionylbrenztraubensäureäthylester (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1334). — Krystalle (aus Essigester). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in heißem Wasser, Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösungen des Esters sind tief gelb; auf Zusatz von Mineralsäuren hellen sie sich auf. Wird von Alkalien mit orangeroter Farbe unter Bildung von in Wasser sehr leicht löslichen Salzen aufgenommen. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht 1-Methyl-cyclopentan-trion-(2.3.5) (Bd. VII, S. 855).

2. **1.1-Äthylen-cyclopentandion-(2.5)-dicarbonsäure-(3.4)** $C_9H_8O_6$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH\cdot CO_2H}{CO\cdot CH\cdot CO_2H}$ bezw. desmotrope Formen.

2-Imino-1.1-äthylen-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(3.4)-äthylester-(4) (?) bezw. 2-Amino-1.1-äthylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-dicarbonsäure-(3.4)-äthylester-(4) (?) $C_{11}H_{13}O_5N$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:NH)\cdot CH\cdot CO_2H}{CO——CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (?) bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C}{H_2C}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NH_2):C\cdot CO_2H}{CO——CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ (?). *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumamid auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester in 3 Vol. absol. Äther bei 8—10° (RADULESCU, *B.* **42**, 2771). — Schwach rosafarbige Blättchen (aus Wasser). F: 151—152° (Gasentwicklung). Unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Methylalkohol. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ violett.

3. **2.2'-Dioxo-4.4'-dimethyl-[α.γ-dicyclohexyl-propan]-dicarbonsäure-(1.1'), α.γ-Bis-[2-oxo-4-methyl-1-carboxy-cyclohexyl-(1)]-propan** $C_{19}H_{28}O_6$ = $\left[CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C(CO_2H)\cdot CH_2\right]_2CH_2$.

Diäthylester $C_{23}H_{36}O_6 = [O:C_6H_7(CH_3)(CO_2.C_2H_5)\cdot CH_2]_2CH_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des [aus aktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) erhaltenen] 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters (S. 608) und Trimethylenbromid bei 165° (KÖTZ, KAYSER, *A.* **348**, 108). — Hellgelbes Öl; Kp_{18}: 257—263°. — Wird durch Natriumäthylat zu $\beta.\mu$-Dimethyl-tridecan-$\alpha.\varepsilon.\iota.\nu$-tetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. II, S. 874) gespalten. Durch Kochen mit methylalkoholischem KOH entsteht $\alpha.\gamma$-Bis-[2-oxo-4-methyl-cyclohexyl]-propan (Bd. VII, S. 598).

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_4O_6$.

1. ***Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.2), 3.6-Diketo-$\Delta^{1.4}$-dihydrophthalsäure, Chinon-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_8H_4O_6$ = HC·CO·C·CO_2H / HC·CO·C·CO_2H (Ringformel: HC und HC bzw. C und C jeweils doppelt verbunden).

Dinitril, 2.3-Dicyan-chinon $C_8H_2O_2N_2 = (O:)_2C_6H_2(CN)_2$. *B.* Aus wasserhaltigem 2.3-Dicyan-hydrochinon (S. 551) durch Oxydation mit Dämpfen von rauchender Salpetersäure (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 50). — Orangerote Prismen (aus Chloroform). F: 175° bis 180°. Leicht löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Aceton. Wasser löst mit gelber, bald unter HCN-Entwicklung rot werdender Farbe. — Gibt beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von HCN 2.3-Dicyan-hydrochinon (S. 551). Liefert beim Einleiten von HCl in die Chloroformlösung unter Eiskühlung 5-Chlor-2.3-dicyan-hydrochinon (S. 551). Bei 5—6-tägigem Stehen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht 5.6-Dicyan-oxyhydrochinon-triacetat (S. 577).

5-Chlor-chinon-dicarbonsäure-(2.3)-dinitril, 5-Chlor-2.3-dicyan-chinon $C_8HO_2N_2Cl = (O:)_2C_6HCl(CN)_2$. *B.* Durch Oxydation von 5-Chlor-2.3-dicyan-hydrochinon (S. 551) mit Dämpfen rauchender Salpetersäure (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 54). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Chloroform. — Wird durch SO_2 reduziert. Gibt in Chloroformlösung mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung 5.6-Dichlor-2.3-dicyan-hydrochinon (S. 551).

5.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.3)-dinitril, 5.6-Dichlor-2.3-dicyan-chinon $C_8O_2N_2Cl_2 = (O:)_2C_6Cl_2(CN)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 5.6-Dichlor-2.3-dicyan-hydrochinon mit Dämpfen rauchender Salpetersäure (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 55). — Goldglänzende Blättchen (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 203°. Sehr wenig löslich in Chloroform. — Macht aus HI Jod frei. Wird von SO_2 reduziert. Wird von Wasser unter HCN-Entwicklung und Rotfärbung zersetzt. Die Lösung in Chloroform färbt die Haut schwarz.

5.6-Dibrom-chinon-dicarbonsäure-(2.3)-dinitril, 5.6-Dibrom-2.3-dicyan-chinon $C_8O_2N_2Br_2 = (O:)_2C_6Br_2(CN)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 5.6-Dibrom-2.3-dicyan-hydrochinon mit Salpetersäuredämpfen (THIELE, GÜNTHER, *A.* **349**, 58). — Purpurrote Blättchen (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 210—217°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer löslich in Ligroin, sehr wenig in Chloroform. Reagiert mit Wasser unter HCN-Abspaltung.

2. ***Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4), 3.6-Diketo-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure, Chinon-dicarbonsäure-(2.5)*** $C_8H_4O_6$ = $HO_2C\cdot C{<}^{CO\cdot CH}_{CH\cdot CO}{>}C\cdot CO_2H$.

3.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{12}H_{10}O_6Cl_2 = (O:)_2C_6Cl_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester oder Succinylobernsteinsäurediäthylester und Alkohol (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* **20**, 1310). — Grüngelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig oder Chloroform). F: 195°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Löst sich in konz. Natronlauge unter Bildung von 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (S. 1046). Alkoholisches Ammoniak erzeugt 3.6-Diamino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Syst. No. 1919). Mit Zinkstaub und Eisessig wird 3.6-Dichlor-hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (3.6-Dichlor-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester, S. 557) gebildet.

3.6-Dibrom-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{12}H_{10}O_6Br_2 = (O:)_2C_6Br_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester mit Brom bei 3—4-tägigem Stehen an der Sonne (BÖNINGER, *B.* **21**, 1761) oder bei der Oxydation durch konz. Salpetersäure (B., *B.* **21**, 1761) in Alkohol (GUINCHARD, *B.* **32**, 1743). Man

versetzt die Chloroformlösung des Succinylobernsteinsäurediäthylesters mit 1 Mol.-Gew. Brom, löst den nach Abdampfen des Chloroforms erhaltenen rohen 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester in warmem Eisessig und läßt die Lösung mit 3 Mol.-Gew. Brom und etwas Wasser stehen; oder man fügt zu einer Lösung von Succinylobernsteinsäureester in Eisessig zunächst $^1/_3$ der im ganzen anzuwendenden Menge Brom, versetzt dann mit Wasser und dann mit der weiteren Menge Brom (STIEGLITZ, *Am.* **13**, 41). — Goldgelbe glänzende Blättchen (aus Benzol). F: 221° (B.), 225—226° (G.). Schwerer löslich in Alkohol und Äther, leicht in $CHCl_3$ und Benzol (B.).

3.6-Dijod-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{12}H_{10}O_6I_2 = (O:)_2C_6I_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Dijod-hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester durch konz. Salpetersäure in Alkohol (GUINCHARD, *B.* **32**, 1743). — Orangefarbene Nadeln. F: 231° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol. — Tauscht die Jodatome leicht gegen Aminreste aus.

2. 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-malonsäure-(2), [3.6-Dioxo-p-menthadien-(1.4)-yl-(2)]-malonsäure, Thymochinon-malonsäure-(3)[1] $C_{13}H_{14}O_6 = HC\begin{smallmatrix}\nearrow C[CH(CH_3)_2]\cdot CO\searrow \\ \searrow CO\text{———}C(CH_3)\nearrow\end{smallmatrix}C\cdot CH(CO_2H)_2$.

5-Brom-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-malonsäure-(2)-diäthylester, 6-Brom-thymochinon-malonsäure-(3)-diäthylester[1] $C_{17}H_{21}O_6Br = BrC\begin{smallmatrix}\nearrow C[CH(CH_3)_2]\cdot CO\searrow \\ \searrow CO\text{———}C(CH_3)\nearrow\end{smallmatrix}C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-thymochinon (Bd. VII, S. 668) und Malonester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (HOFFMANN, *B.* **34**, 1558). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 78°. — $Ba(C_{17}H_{20}O_6Br)_2$. Amorphes blaues Pulver. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

3. 1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclohepten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2[1]), α-[3.7-Dioxo-2.4.6-trimethyl-2-carboxy-cyclohepten-(5)-yliden]-propionsäure $C_{14}H_{16}O_6 =$

$$\begin{matrix} HC:C(CH_3)\text{————}CO\searrow \\ CH_3\cdot HC\cdot CO\cdot C(CH_3)(CO_2H)\nearrow \end{matrix}C:C(CH_3)\cdot CO_2H.$$

B. Beim Kochen des (durch Einwirkung von PCl_5 auf α.γ-Dimethyl-glutaconsäure erhaltenen) 1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclopenten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2¹)-anhydrids $\begin{matrix} HC:C(CH_3)\cdot CO\cdot C:C(CH_3)\cdot CO \\ CH_3\cdot HC\text{———}CO\text{———}C(CH_3)\cdot CO\cdot O \end{matrix}$ (Syst. No. 2503) mit Wasser (FEIST, REUTER, *A.* **370**, 86). — Nadeln mit 1 Mol.-Gew. Wasser (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 171—172°; verliert bei 120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 176—176,5°. Schwer löslich in Wasser.

Monomethylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_{12}H_{14}O_2(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 1.4.6-Trimethyl-2-äthyliden-cyclohepten-(4)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(1.2¹)-anhydrid mit Natriummethylat (F., R., *A.* **370**, 88). — Krystalle (aus Benzol). F: 183—183,5°. Schwer löslich in kaltem Äther und Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. α.γ-Dioxo-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, Benzoyloxalessigsäure $C_{11}H_8O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

β-Imino-α-benzoyl-β-cyan-propionsäure-äthylester, Iminocyanmethyl-benzoylessigsäure-äthylester, „Dicyanbenzoylessigester" $C_{13}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einleiten von 1 Mol.-Gew. Dicyan in eine alkoh. Lösung von Benzoylessigsäureäthylester in Gegenwart von wenig Natriumäthylat (TRAUBE, HEINEMANN, *A.* **332**, 148). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 88; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 630). F: 142,5°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol und verd. Alkohol (TR., H.). — Sehr beständig gegen Säuren (TR., H.). Wird durch heiße konz. Schwefelsäure in

---

[1]) Bezifferung des Thymochinons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

eine isomere (?) Verbindung vom Schmelzpunkt 184° übergeführt (TR., H.). Wird durch Alkalien in Blausäure und Benzoyl-cyan-essigsäure-äthylester gespalten (TR., H.). Vereinigt sich mit Benzoylessigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat zu β.β'-Diimino-α.α'-dibenzoyl-adipinsäure-diäthylester (S. 936) (TR., H.).

Verbindung $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_{13}H_{11}O_3N_2 \cdot CO \cdot CH_3$ („Acetyldicyanbenzoylessigester"). *B.* Beim Erhitzen von „Dicyanbenzoylessigester" mit Essigsäureanhydrid (TRAUBE, HEINEMANN, *A.* **332**, 153). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 111°.

γ-Oxo-α-imino-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure-β-äthylester-α-amidin, β-Imino-α-benzoyl-β-guanyl-propionsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot C(NH_2):NH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus „Dicyanbenzoylessigester" und alkoh. Ammoniak (TRAUBE, HEINEMANN, *A.* **332**, 150). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 176°.

α-Imino-γ-oximino-γ-phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure-β-äthylester-α-amidoxim $C_{13}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus „Dicyanbenzoylessigester" und Hydroxylamin in absol. Alkohol (TRAUBE, HEINEMANN, *A.* **332**, 152). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, sonst schwer löslich oder unlöslich.

γ-Oxo-α-imino-γ-phenyl-propan-β-carbonsäureäthylester-α-thiocarbonsäure-amid $C_{13}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von „Dicyanbenzoylessigester" in kaltem verd. Alkohol mit H_2S (TRAUBE, HEINEMANN, *A.* **332**, 151). — Gelbe Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Benzol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser, sehr wenig in Benzol. Färbt sich an der Luft bald gelbgrün. — Zerfällt beim Erhitzen in alkoh. Lösung mit gelbem HgO unter Bildung von HgS und „Dicyanbenzoylessigester".

2. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_6$.

1. ***Acetyl-[2-carboxy-benzoyl]-essigsäure, α-[2-Carboxy-benzoyl]-acetessigsäure, Benzoylacetessigsäure-o-carbonsäure*** $C_{12}H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

α-[2-Carboxy-benzoyl]-acetessigsäureäthylester, Benzoylacetessigsäureäthylester-o-carbonsäure $C_{14}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Übergießen von Natriumacetessigsäureäthylester mit einer heißen Lösung von Phthalsäureanhydrid in absol. Alkohol; man krystallisiert die gebildeten Krystalle wiederholt aus absol. Alkohol um, löst sie dann in Wasser, säuert mit HCl an und schüttelt mit Äther aus (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 452). — Flüssig. Zerfällt oberhalb 100° in Phthalsäureanhydrid und Acetessigester.

2. ***Terephthalyldiessigsäure*** $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_4(CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_4(CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Terephthalylbisacetessigsäure-diäthylester (S. 935) beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak auf 60° (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 125). — Blättchen (aus Alkohol). F: 70°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, heißem Alkohol, schwer in Wasser. — Reagiert mit Phenylhydrazin beim Erwärmen in Eisessig unter Bildung von 3.3'-p-Phenylen-bis-[1-phenyl-pyrazolon-(5)] $C_6H_4\left[\begin{matrix} N-N(C_6H_5)-CO \\ -C\text{———————}CH_2 \end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 4142).

3. 1.3.5-Trimethyl-benzol-dioxalylsäure-(2.4), Mesitylen-eso-diglyoxylsäure $C_{13}H_{12}O_6 = (CH_3)_3C_6H(CO \cdot CO_2H)_2$.

B. Durch Oxydation von eso-Diacetyl-mesitylen (Bd. VII, S. 690) oder eso-Bis-chloracetyl-mesitylen mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* 1, No. 1, S. 11). — Krystallisiert aus Wasser mit $2 H_2O$ in Nadeln, welche das Krystallwasser bei 58° abgeben. Zersetzt sich teilweise bei 150°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Unlöslich in CS_2 und Ligroin, löslich in Äther und Benzol. Wird leicht verestert. Elektrolytische Dissoziation bei verschiedenen Verdünnungen: B., S. 16. Läßt sich mit schwefelsaurer $KMnO_4$-Lösung zu Mesitylen-eso-dicarbonsäure (Bd. IX, S. 884) oxydieren. — $KC_{13}H_{11}O_6$. Fällt aus der mäßig konz. alkal. Lösung der Säure beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (charakteristisch). Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser. — $BaC_{13}H_{10}O_6$.

Dimethylester $C_{15}H_{16}O_6 = (CH_3)_3C_6H(CO \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. Oktaeder (aus Äther). F: 103,5° bis 104°; wird leicht verseift (BREED, *Bryn Mawr College Monographs* 1, No. 1, S. 14).

4. $\beta.\zeta$-**Dioxo-δ-phenyl-heptan-$\gamma.\varepsilon$-dicarbonsäure, β-Phenyl-$\alpha.\alpha'$-diacetyl-glutarsäure, Benzalbisacetessigsäure** $C_{15}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$.

Benzalbisacetessigsäure-diäthylester $C_{19}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Als solcher wurde früher 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1024) angesehen.

Benzalbisacetessigsäure-di-l-menthylester $C_{35}H_{52}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}]_2$. *B.* Aus α-Benzal-acetessigsäure-l-menthylester und Acetessigsäure-l-menthylester bei Gegenwart von Piperidin und Alkohol (HANN, LAPWORTH, *Soc.* **85**, 55). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 203—206°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, ziemlich leicht in Benzol und Essigester. $[\alpha]_D$: $-30{,}4°$ in Benzol (0,1437 g in 25 ccm Lösung).

Benzal-bis-[imino-buttersäure-nitril] bezw. Benzal-bis-[amino-crotonsäure-nitril] $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CN) \cdot C(CH_3){:}NH]_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH[C(CN){:}C(CH_3) \cdot NH_2]_2$. *B.* Entsteht beim Verreiben von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Diacetonitril (Bd. III, S. 660) und etwas Alkohol (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 125). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 190° (bei schnellem Erhitzen). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, schwer in Benzol und Äther. Spaltet beim Kochen mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid Ammoniak ab und liefert 2.6-Dimethyl-4-phenyl-3.5-dicyan-pyridin-dihydrid-(1.4) (Syst. No. 3293).

2-Nitro-benzalbisacetessigsäure-diäthylester $C_{19}H_{23}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Als solcher ist möglicherweise die auf S. 1027 als 1-Methyl-3-[2-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC{<}{CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \atop CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \text{———} CO}{>}CH_2$ angeordnete Verbindung aufzufassen.

[3-Nitro-benzal]-bis-[imino-buttersäure-nitril] bezw. [3-Nitro-benzal]-bis-[amino-crotonsäure-nitril] $C_{15}H_{15}O_2N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CN) \cdot C(CH_3){:}NH]_2$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C(CN){:}C(CH_3) \cdot NH_2]_2$. *B.* Entsteht beim Verrühren von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Diacetonitril in alkoh. Suspension (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 133). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 118—120° bei schnellem Erhitzen.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{18}O_6$.

1. ***m-Xylylen-bis-acetessigsäure*** $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_4[CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{20}H_{26}O_6 = C_6H_4[CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$.

a) Präparat von Ephraim. *B.* Man löst 3,5 g Natrium in absol. Alkohol, fügt 17,1 g Acetessigester hinzu, setzt dann portionenweise eine Lösung von 20 g m-Xylylenbromid in Alkohol hinzu und erwärmt schließlich im Wasserbade bis zur neutralen Reaktion; das durch Eingießen des Produktes in Wasser ausgeschiedene Öl nimmt man in Äther auf, trocknet die äther. Lösung über $CaCl_2$ und dampft den Äther ab (EPHRAIM, *B.* **34**, 2790). — Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. — Bei Einw. 80%iger Schwefelsäure entsteht Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester (Bd. IX, S. 936).

b) Präparat von Ssolonina. *B.* Man setzt zu einer Lösung von 9 g Natrium in 100 g absol. Alkohol 55 g Acetessigester und 50 g gepulvertes m-Xylylenbromid und erwärmt 6 Stdn. im Wasserbade; nach Abdampfen des Alkohols gießt man das Produkt in Wasser, zieht das ausgeschiedene Öl mit Äther aus, trocknet über geschmolzenem Natriumsulfat und destilliert unter vermindertem Druck (SSOLONINA, Ж. **36**, 1234; *C.* **1905** I, 343). — Kp_{58-60}: 251—255°; D_0^0: 1,1079; D_0^{17}: 1,0939; $n^{19,7}$: 1,4952. Leicht löslich in Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid Dunkelrotfärbung. Liefert beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser auf 100° m-Xylylen-diaceton (Bd. VII, S. 691) und in geringerer Menge $\beta.\beta'$-m-Phenylen-dipropionsäure (Bd. IX, S. 887). Bei der Einw. von Semicarbazid entsteht die Verbindung $\begin{matrix} NH\text{——}OC \\ N{=}C(CH_3) \end{matrix}{>}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3697).

2. ***p-Xylylen-bis-acetessigsäure*** $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_4[CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{20}H_{26}O_6 = C_6H_4[CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen einer Lösung von 9 g Natrium in 100 g absol. Alkohol mit 55 g Acetessigester und 50 g p-Xylylenbromid (SSOLONINA, Ж. **36**, 1224; *C.* **1905 I**, 342). — Nadeln. F: 62,5°. — Gibt beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser p-Xylylen-diaceton (Bd. VII, S. 691), beim Erhitzen mit Kalilauge α-{4-[γ-Oxo-butyl]-benzyl}-acetessigsäure (S. 822).

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. 1.3-Dioxo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4), 1.3-Diketo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4) $C_{11}H_6O_6$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_3(CO_2H)<\overset{CO}{\underset{CO}{}}>CH\cdot CO_2H$$

2-Äthylester $C_{13}H_{10}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_3<\overset{CO}{\underset{CO}{}}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht, neben der Mononatriumverbindung des Diäthylesters (s. u.), bei der Einw. von Natrium und Essigsäureäthylester auf Hemimellitsäuretriäthylester (Bd. IX, S. 977) (EPHRAIM, *B.* **31**, 2086). — Öl. — Beim Kochen einer angesäuerten Lösung des Esters entsteht 1.3-Diketo-hydrinden-carbonsäure-(4), die sich leicht weiterkondensiert und sich daher nicht isolieren läßt. Gibt man zu einer Lösung des Dinatriumsalzes Salzsäure, erhitzt zum Sieden und unterhricht das Kochen, sobald eine Ausscheidung erfolgt ist, so erhält man Anhydro-bis-[1.3-diketo-hydrinden-carhonsäure-(4)] (S. 933). Säuert man eine Lösung des Dinatriumsalzes mit Schwefelsäure an und kocht, so erhält man Dianhydro-bis-[1.3-diketo-hydrinden-carhonsäure-(4)] (S. 923). — $Na_2C_{13}H_8O_6$. Gelbliches Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{15}H_{14}O_6 = (O:)_2C_9H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. beim 2-Äthylester (E., *B.* **31**, 2085). — Hellgelbe Nädelchen mit 1 Mol. H_2O. — Beim Kochen einer angesäuerten Lösung des Esters entsteht 1.3-Diketo-hydrinden-carbonsäure-(4)-äthylester, der sich leicht weiterkondensiert und sich daher nicht isolieren läßt. — $NaC_{15}H_{13}O_6 + H_2O$. Gelbe mikroskopische Kryställchen, die bei 125° wasserfrei werden. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. 1.4-Dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-dicarbonsäure-(2.3) bezw. 1.4-Dioxy-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) $C_{12}H_8O_6$ (s. nebenstehende Formeln) s. S. 564.

$$C_6H_4<\overset{CO\cdot CH\cdot CO_2H}{\underset{CO\cdot CH\cdot CO_2H}{}} \quad \text{bezw.} \quad C_6H_4<\overset{C(OH):C\cdot CO_2H}{\underset{C(OH):C\cdot CO_2H}{}}$$

3. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_6$.

1. *2-Phenyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)* $C_{13}H_{10}O_6 = C_6H_5\cdot CH<\overset{CH(CO_2H)\cdot CO}{\underset{CH(CO_2H)\cdot CO}{}}$.

Diäthylester $C_{17}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot C_5H_3(:O)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Phenyl-glutarsäurediäthylester und Oxalsäurediäthylester mit Natriumäthylat (DIECKMANN, *B.* **32**, 1932). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161°.

2. *1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(4.6), α.α'-Phthalyl-glutarsäure* $C_{13}H_{10}O_6 = C_6H_4<\overset{CO\cdot CH(CO_2H)}{\underset{CO\cdot CH(CO_2H)}{}}>CH_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{18}O_6 = (O:)_2C_{11}H_8(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt Phthalsäurediäthylester (Bd. IX, S. 798) mit Glutarsäurediäthylester (Bd. II, S. 633) und Natrium in Gegenwart von etwas Alkohol auf 120—130°, zerlegt das Produkt mit verd. Schwefelsäure und trennt mit Soda von einem darin mit rotgelber Farbe löslichen Öl (DIECKMANN, *B.* **32**, 2230). — Nadeln oder prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 86—87°. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther und Ligroin, unlöslich in Soda; in verd. Natronlauge mit rotgelber Farbe löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung intensiv blau. — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure langsam in 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-dion-(3.7) (Bd. VII, S. 704) über.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_6$.

1. *γ-Acetyl-γ-benzoyl-α-propylen-α.β-dicarbonsäure, γ-Acetyl-γ-benzoyl-mesaconsäure* $C_{14}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{18}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösungen von Natriumbenzoylaceton (Bd. VII, S. 680) und Chlorfumarsäurediäthylester (Bd. II, S. 745) (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 730). — Zähes gelbes Öl. Kp_{10}: 233—235°. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ weinrote Färbung.

2. ***2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3), Phenyldihydroresorcindicarbonsäure*** $C_{14}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot HC<\substack{CH(CO_2H)\cdot CO \\ CH(CO_2H)\cdot CO}>CH_2$.

Diäthylester $C_{18}H_{20}O_6 = C_{12}H_{10}(:O)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Versetzen eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. α-Benzal-acetessigsäure-äthylester (S. **731**) und 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester, gelöst in absol. Alkohol, mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali in der Kälte und Zerlegen des entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure (Knoevenagel, *B.* **27**, 2340). Aus α-Benzal-acetessigsäure-äthylester und acylierten Malonestern bei Gegenwart von Kaliumalkoholat (Kn., Faber, *B.* **31**, 2770). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Natriumacetessigester mit α-Benzal-malonsäure-diäthylester bei 0° (Bredt, *B.* **24**, 604; Bredt, Privatmitteilung). — F: 156° (Kn.), 155° (Zers.) (Br.). Leicht löslich in CS_2 (Kn.) und absol. Alkohol (Br.), schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser (Kn.). — Beim Verseifen mit alkoh. Kali entsteht 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5) (Bd. VII, S. 706) (Kn.). — $NaC_{18}H_{19}O_6$ (Br.). — Kaliumsalz. Krystalle (Kn.). — $AgC_{18}H_{19}O_6$ (Br.). Gibt mit Methyljodid und Natriumalkoholat 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (S. 908) (Dieckmann, Kron, *B.* **41**, 1272).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_6$.

1. ***2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(5)*** $C_{15}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot HC<\substack{CH(CO_2H)\cdot CO \\ CH_2 \text{———} CO}>CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-[carbonsäure-(1)-äthylester]-essigsäure-(5) $C_{17}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5O_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2,3 g Natrium, gelöst in 100 ccm Alkohol, 8,6 g Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) und 10 g δ-Benzal-lävulinsäure (S. 735) beim Erhitzen (Reinicke, *A.* **341**, 85). — Nadeln mit 1 H_2O. F: ca. 123°. Verliert bei 100° das Wasser und schmilzt dann bei 143°. Die wasserhaltige Säure ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Petroläther, kaltem Chloroform und kaltem Wasser.

2. ***2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3)*** $C_{15}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot HC<\substack{CH(CO_2H) \text{———} CO \\ CH(CH_2 \cdot CO_2H)\cdot CO}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen.

2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-[carbonsäure-(1)-methylester]-essigsäure-(3) $C_{16}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5O_2(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1,35 g Natrium, gelöst in der 20-fachen Menge Methylalkohol, 4,27 g Malonsäuredimethylester und 6 g β-Benzal-lävulinsäure (S. 735) beim Erhitzen (Reinicke, *A.* **341**, 84). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 172—173° (Zers.). Leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Wasser. — $Na_2C_{16}H_{14}O_6$.

2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-[carbonsäure-(1)-äthylester]-essigsäure-(3) $C_{17}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot C_6H_5O_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man löst 1,15 g Natrium in der 20-fachen Menge Alkohol, versetzt mit 4,3 g Malonsäurediäthylester und 5 g β-Benzal-lävulinsäure und erhitzt (R., *A.* **341**, 81). — Wird in körnigen Knollen erhalten, die gegen 167° unter Aufschäumen und Gelbfärbung schmelzen, wenn man das Rohprodukt in wenig Alkohol löst, die 10-fache Menge siedenden Wassers hinzugibt und den Alkohol bis zur beginnenden Trübung wegkocht; dagegen werden rhomboederähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt etwa 156° erhalten, wenn man das Rohprodukt in kaltem Alkohol löst, Wasser bis zur Trübung hinzufügt und die Trübung durch kurzes schwaches Erwärmen beseitigt. Die bei etwa 156° schmelzende Form geht bei längerem Kochen der alkoh.-wäßr. Lösung in die bei etwa 167° schmelzende Form über; beide Formen geben mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung, die auf Zusatz von Wasser violett wird. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Petroläther.

6. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_6$.

1. ***5-Äthyl-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_{16}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot HC<\substack{CO \cdot CH(CO_2H) \\ CO \cdot CH(CO_2H)}>CH \cdot C_6H_5$.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_6 = (C_2H_5)(C_6H_5)C_6H_4(:O)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von Natrium-butyrylessigsäureäthylester und Benzalmalonsäurediäthylester (Dieckmann, Kron, *B.* **41**, 1275). — Krystalle. F: 146°. Löst sich in Sodalösung, ist mit Alkali titrierbar. Mit $FeCl_3$ entsteht eine schwach braunviolette Färbung.

2. *1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.5)* $C_{16}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH(CO_2H)\\CO\cdot CH(CO_2H)\end{smallmatrix}>CH\cdot C_6H_5$.

Diäthylester $C_{20}H_{24}O_6 = (CH_3)_2(C_6H_5)C_6H_3(:O)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natrium-isobutyrylessigsäureäthylester und Benzalmalonsäurediäthylester (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1270). Durch Kochen von 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (S. 907) mit Natriumalkoholat und CH_3I in Alkohol (D., K., *B.* **41**, 1272). — Prismen (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in CS_2, Chloroform, schwerer in Benzol, schwer in Äther und Alkohol. Unlöslich in Alkalicarbonat; wird durch Alkali der äther. Lösung nur unvollkommen entzogen. Mit $FeCl_3$ entsteht in Alkohol eine (zuerst schwache) blauviolette Färbung. Gegen $KMnO_4$ beständig. — Durch absol.-alkoh. Natriumäthylat wird der Ester selbst bei 15-stdg. Kochen wenig verändert. Beim Erhitzen mit Alkali erfolgt weitgehende Spaltung. Durch Kochen mit 80%iger Essigsäure erhält man 1.1-Dimethyl-4-phenyl-cyclohexandion-(2.6) (Bd. VII, S. 708). Beim Kochen mit Eisessig + Salzsäure entsteht β-Phenyl-γ-isobutyryl-buttersäure (S. 722). Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_6H_5\cdot N<\begin{smallmatrix}CO\cdot HC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO\\N{=\!=}C{-}C(CH_3)_2{-}C{=\!=}N\end{smallmatrix}>N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4143).

7. **β.ζ-Dioxo-δ-styryl-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, β-Styryl-α.α'-diacetyl-glutarsäure, Cinnamal-bis-acetessigsäure** $C_{17}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester, Cinnamal-bis-acetessigester $C_{21}H_{26}O_6 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Nach RABE, ELZE (*A.* **323**, 95) ist diese Verbindung vielleicht als 1-Methyl-3-styryl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $H_2C<\begin{smallmatrix}C(CH_3)(OH)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\CO\text{———}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{smallmatrix}>CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ aufzufassen. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Zimtaldehyd, 2 Mol.-Gew. Acetessigester und etwas Diäthylamin (oder Piperidin) (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 91). Aus Cinnamalacetessigester (S. 743) und Acetessigester in Gegenwart von Piperidin (KN., *B.* **31**, 735). — F: 160—161° (KN., W.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin (KN., W.). — Wird von Chlorwasserstoff in 1-Methyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 880) umgewandelt; bei längerem Kochen mit Kalilauge entsteht 1-Methyl-3-styryl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 405) (KN., W.).

Cinnamal-bis-[iminobuttersäure-nitril] bezw. Cinnamal-bis-[aminocrotonsäure-nitril] $C_{17}H_{18}N_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH[CH(CN)\cdot C(CH_3):NH]_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH[C(CN):C(CH_3)\cdot NH_2]_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in alkoh. Lösung (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 136). — Prismen (aus Alkohol), die schon bei 70—72° verwittern und daher vielleicht Krystallalkohol enthalten. Schmilzt unscharf bei 155—160°. Schwer löslich in Benzol, Petroläther und kaltem Alkohol.

8. **Dicampherylsäure** $C_{18}H_{20}O_6 = (O:)_2C_{16}H_{18}(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von Sulfocamphylsäure (Syst. No. 1584) mit $KMnO_4$ unterhalb 2° (PERKIN, *Soc.* **75**, 179). — Citronengelbe Prismen (aus verd. Essigsäure) mit 1 H_2O, das bei 100° langsam, bei 120° bis 130° rasch entweicht. F: ca. 254°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, sehr wenig in Benzol und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung entsteht Tetrahydrodicampherylsäure (S. 563). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Isobuttersäure und ein öliges Produkt der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_4$ (?). Kurzes Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure auf 80—85° führt zur Bildung von 5-Oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure (S. 264). Mit Hydroxylamin entsteht ein Dioxim (s. u.). — $Ag_2C_{18}H_{18}O_6 + H_2O$. Verliert beim Trocknen bei 120—130° das Wasser.

Dioxim $C_{18}H_{22}O_6N_2 = (HO\cdot N:)_2C_{16}H_{18}(CO_2H)_2$. *B.* Man löst 2 g Säure in 6 g verd. Kali, mischt mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und säuert nach 12 Stdn. an (P., *Soc.* **75**, 182). — Krystallinisch (aus Äther). Bräunt sich bei 210—220°. Frisch dargestellt, löslich in Äther und warmem Wasser, nach der Krystallisation aus Äther fast unlöslich in Äther und den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Salzsäure und Kalilauge. — Acetat $C_{18}H_{22}O_6N_2 + C_2H_4O_2$. *B.* Aus der Lösung des Dioxims in Essigsäureanhydrid beim Stehen an der Luft. Mikroskopische Nadeln. F: 184°. Durch verd. Kalilauge wird das Dioxim regeneriert.

Dimethylester $C_{20}H_{24}O_6 = (O:)_2C_{16}H_{18}(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Dicampherylsäure mit Methyljodid oder aus der Säure durch $CH_3\cdot OH + H_2SO_4$ (PERKIN, *Soc.* **75**, 182). — Krystalle (aus Benzol). F: 226—227°.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_8O_6$.

1. ***[3.4-Dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-malonsäure, 4-[Dicarboxy-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-malonsäure-(4)*** bezw. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarboxy-methid]-(4)*** $C_{13}H_8O_6$ = $C_6H_4\left<\begin{matrix}C[CH(CO_2H)_2]:CH \\ CO\text{———————}CO\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\left<\begin{matrix}C[:C(CO_2H)_2]\cdot CH \\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{matrix}\right.$ (vgl. auch No. 3) s. S. 1029.

2. ***[1.4-Dioxo-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-malonsäure, 2-[Dicarboxy-methyl]-naphthochinon-(1.4), Naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)*** $C_{13}H_8O_6 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot CH \\ CO\cdot C\cdot CH(CO_2H)_2\end{matrix}\right.$ (vgl. auch No. 3).

3-Chlor-2-[dicarbäthoxy-methyl]-naphthochinon-(1.4), 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester $C_{17}H_{15}O_6Cl = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot CCl \\ CO\cdot C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) und Natriummalonester (LIEBERMANN, *B.* **32**, 264). — Gelbe Krystalle. F: 82—83°. Alkalilösung blau.

3-Chlor-2-[carbäthoxy-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.4), 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-cyanessigsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{10}O_4NCl = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot CCl \\ CO\cdot C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) und Natriumcyanessigsäureäthylester, neben Naphthochinon-(1.4)-bis-cyanessigsäure-(2.3)-diäthylester (S. 942) (L., *B.* **32**, 917). — Gelbliche Krystalle. F: 118°. Lösung in alkoh. Kalilauge blau.

3-Brom-2-[dicarbäthoxy-methyl]-naphthochinon-(1.4), 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester $C_{17}H_{15}O_6Br = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\cdot CBr \\ CO\cdot C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) oder 3-Brom-2-äthoxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 307) und Natriummalonester in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **32**, 262). — Gelbe Kryställchen. F: 102° (LI., *B.* **32**, 262). — Durch Reduktion mit Zinkstaub in saurer alkoholischer oder in eisessigsaurer Lösung entsteht [3-Brom-1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-malonsäure-diäthylester (S. 565) (LI., LANSER, *B.* **34**, 1552). Durch Einw. von kalter Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der 3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2) (S. 1006) (LI., *B.* **33**, 572). Bei der Einw. von Piperidin wird das Bromatom gegen den Piperidinrest ausgetauscht, ohne daß Alkoholabspaltung erfolgt (LI., LA., *B.* **34**, 1552).

3. ***Derivat einer Naphthochinonmalonsäure*** $C_{13}H_8O_6 = C_{11}H_6O_2(CO_2H)_2$ ***von ungewisser Struktur*** (vgl. auch No. 1 und 2).

x-Chlor-naphthochinon-(1.2 oder 1.4)-malonsäure-(4 oder 2)-diäthylester $C_{17}H_{15}O_6Cl = C_6H_3Cl\left<\begin{matrix}C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]:CH \\ CO\text{———————}CO\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_3Cl\left<\begin{matrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot CH \\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{matrix}\right.$ oder $C_6H_3Cl\left<\begin{matrix}CO\cdot CH \\ CO\cdot C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus dem 4.x-Dichlor-naphthochinon-(1.2) oder 2.x-Dichlor-naphthochinon-(1.4) vom Schmelzpunkt 152—153° (Bd. VII, S. 733) und Natriummalonester in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2403). — Gelbes körnig-krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Wasser). F: 86°. Färbt sich mit Natriumalkoholat intensiv blau.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. 2.8-Dioxo-pentanthrendihydrid-dicarbonsäure-(1.3) [1]**, Anhydro-{naphthochinon-(1.4)-[acetondicarbonsäure]-(2)}** $C_{15}H_8O_6$ = $(O:)_2C_{13}H_6(CO_2H)_2$.

[1]) Bezifferung des Pentanthrens in diesem Handbuch: [Strukturformel mit Bezifferung 1–11]

9-Chlor-2.8-dioxo-pentanthrendihydrid-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, Anhydro-{3-chlor-naphthochinon-(1.4)-[acetondicarbonsäure]-(2)-diäthylester} $C_{19}H_{15}O_6Cl = (O:)_2C_{13}H_5Cl(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch kurze Einw. von $1^1/_2$ Mol.-Gew. der Mononatriumverbindung des Acetondicarbonsäurediäthylesters auf 1 Mol.-Gew. 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2408). — Mattgelhes Pulver aus mikroskopischen Blättchen. F: 159—160°. Die alkoh. Lösung wird von Natriumalkoholat hellhlau, dann grün, schließlich gelb gefärbt.

9-Brom-2.8-dioxo-pentanthrendihydrid-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, Anhydro-{3-brom-naphthochinon-(1.4)-[acetondicarbonsäure]-(2)-diäthylester} $C_{19}H_{15}O_6Br = (O:)_2C_{13}H_5Br(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf eine alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) und 3 Mol.-Gew. (acetessigesterfreiem) Acetondicarbonsäurediäthylester (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1550). — Gelbliche Nadeln. F: 157°. Schwer löslich in Alkohol. Gibt mit Alkalien, am besten mit KCN, eine schön blaue Färbung. — Addiert in alkoh. Lösung 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat unter Bildung von 9-Brom-11-äthoxy-2.8-dioxo-pentanthrentetrahydrid-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester [bezw. 9-Brom-2-oxy-11-äthoxy-8-oxo-pentanthrendihydrid-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (S. 1044); analog erfolgt die Reaktion mit Natriumisobutylat.

2. Benzil-dicarbonsäure-(2.2') bezw. Dioxydihydrodiphthalyl $C_{16}H_{10}O_6$ =

$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (I) bezw. $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(OH)\\ CO\end{smallmatrix}\rangle O \quad O\langle\begin{smallmatrix}(HO)C\\ OC\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ (II),

Diphthalylsäure. Der festen farblosen Diphthalylsäure entspricht die Formel II; die farblosen festen Salze und die farblosen O.O'-Dialkylderivate (Syst. No. 2842) sind analog zu formulieren, während die gelben Salze und gelben Dialkylester (S. 911) entsprechend der Formel I konstitutiert sind (HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49** [1916], 213, 221; vgl. GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 267).

B. Beim Erwärmen von Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') (Bd. IX, S. 933) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (DOBREW, *A.* **239**, 68). Bei der Oxydation von 3-[2-Carboxy-benzyl]-phthalid (Hydrodiphthalyllactonsäure) $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ CO\end{smallmatrix}\rangle O$ (Syst. No. 2619) in Sodalösung mit $KMnO_4$ (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 223). Bei der Oxydation von Diphthalyllactonsäure $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ CO\end{smallmatrix}\rangle O$ (Syst. No. 2620) durch den Luftsauerstoff oder durch Silberoxyd in alkal. Lösung oder durch Kochen mit Zinkcarbonat und Wasser (ADOR, *A.* **136**, 235, 236, 237; vgl. GRAEBE, SCHMALZIGAUG, *A.* **228**, 134) oder — quantitativ — durch Behandeln mit $KMnO_4$ oder Chlor oder Brom (GR., J., *A.* **242**, 219). Bei der Oxydation von Hydrodiphthalyl $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH\\ CO\end{smallmatrix}\rangle O \quad O\langle\begin{smallmatrix}CH\\ CO\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2768) mit Brom (GR., J., *A.* **242**, 219, 223). Bei der Einw. von alkoh. Kali auf Diphthalyldichlorid $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CCl\\ CO\end{smallmatrix}\rangle O \quad O\langle\begin{smallmatrix}CCl\\ CO\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ oder Diphthalyldibromid (Syst. No. 2768) (GR., SCHM., *A.* **228**, 132, 134). Beim Erhitzen von Diphthalyl $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C\\ CO\end{smallmatrix}\rangle O \quad O\langle\begin{smallmatrix}C\\ CO\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2769) mit konz. Salpetersäure und etwas konz. Schwefelsäure (A., *A.* **164**, 238). Durch Eintragen von Dithiodiphthalyl $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C\\ CO\end{smallmatrix}\rangle S \quad S\langle\begin{smallmatrix}C\\ CO\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2769) in eisgekühlte entrötete Salpetersäure (D: 1,5) (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2650). Durch Oxydation von Chrysoketon (Bd. VII, S. 519) mit $2^0/_0$iger $KMnO_4$-Lösung in der Wärme (GR., HÖ., *A.* **311**, 268). Neben Phthalsäure bei der Oxydation des Chrysochinons (Bd. VII, S. 827) mittels sehr verd. $KMnO_4$-Lösung (GR., HÖ., *A.* **311**, 264). Beim Kochen von Naphthanthrachinon (Bd. VII, S. 826) mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung (GR., *A.* **340**, 258). Aus 2-α-Naphthoyl-benzoesäure (S. 782) beim Erhitzen mit $KMnO_4$ und Kalilauge (GR., *A.* **340**, 255). Bei der Oxydation von Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4') (Bd. VII, S. 901) mit $4^0/_0$iger $KMnO_4$-Lösung (KORN, *B.* **17**, 3021).

Darst. Man erwärmt 35 g Diphthalyl mit 80 g $95^0/_0$igem Alkohol, gießt 50 g $33^0/_0$ KOH enthaltende Kalilauge hinzu, verdünnt die klare Lösung mit 400 ccm Wasser, gibt weitere 50 ccm derselben Kalilauge hinzu, läßt zu der mäßig warmen Lösung der entstandenen Diphthalyllactonsäure unter Schütteln 21,2—21,5 g Brom fließen, bis die Lösung sich entfärbt, und fällt dann mit Salzsäure (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 221). Man versetzt eine Lösung von Diphthalyllactonsäure in 2 Mol.-Gew. Alkalilauge mit einer heißen konz. wäßr. Lösung von

$^1/_3$ Mol.-Gew. $KMnO_4$, erwärmt im Wasserbade bis zur Entfärbung, filtriert und fällt mit Mineralsäure (GR., J., *A.* **242**, 222). Man reduziert 100 g Phthalsäureanhydrid mit 400 g Eisessig, 100 g Essigsäureanhydrid und 150 g Zinkstaub und behandelt das hierbei gebildete Gemisch von Diphthalyl und Dihydrodiphthalyl mit Kalilauge und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Brom; die bei der Reduktion gleichzeitig entstandene „Hydrodiphthalyllactonsäure" wird für sich in Soda gelöst und 2—3 Stdn. lang mit 2 Mol.-Gew. $KMnO_4$ erwärmt (GR., J., *A.* **242**, 223).

Mikroskopische Blättchen oder Nadeln. F: 273° (GR., HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 265). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, wenig löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, löslich in Phenol (ADOR, *A.* **164**, 236). — Bildet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Diphthalyl und Phthalsäureanhydrid (A., *A.* **164**, 243; GR., J., *A.* **242**, 229). Wird von Jodwasserstoffsäure (und Phosphor) im geschlossenen Rohr bei 180° zu Dibenzyl-dicarbonsäure-(2.2') (DOBREW, *A.* **239**, 66) und etwas Diphthalyl (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 228) reduziert. Beim Stehen einer mit Alkohol oder Äther versetzten Lösung von diphthalylsaurem Ammonium an der Sonne entsteht Diphthalyllactonsäure (GR., J., *A.* **242**, 232). Bei kurzem Erhitzen von Diphthalylsäure mit verd. Natronlauge auf 110—115° entsteht Diphenylcarbinol-2.2'.α-tricarbonsäure (isoliert als Lactonsäure $C_{16}H_{10}O_6$ s. Syst. No. 2621), während mit konz. Kalilauge bei 125° Diphenylcarbinol-dicarbonsäure-(2.2') (S. 529) gebildet wird (GR., J., *A.* **242**, 232, 238). Bei längerem Kochen mit konz. Alkalien entsteht Phthalsäure (A., *A.* **164**, 242). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol auf 180—190° entsteht die Verbindung $C_6H_4 \langle {C \equiv N \quad N \equiv C \atop CO-O \quad O-CO} \rangle C_6H_4$ (Syst. No. 4641) (GR., J., *A.* **242**, 230). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 200° entsteht die Anhydroverbindung $C_{16}H_8O_5$ (s. u.) (GR., J., *A.* **242**, 229). — Das Silbersalz der Diphthalylsäure liefert mit Methyljodid den gelben Dimethylester $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (s. u.), mit Äthyljodid den gelben Diäthylester $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (s. u.) (GR., J., *A.* **242**, 225). Bei der Einw. von Methylalkohol auf Diphthalylsäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht das farblose O.O'-Dimethylderivat $C_6H_4 \langle {C(O \cdot CH_3) \cdot (CH_3 \cdot O)C \atop CO-O \qquad O-OC} \rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2842); in analoger Weise erhält man das farblose O.O'-Diäthylderivat (GR., J., *A.* **242**, 225, 227; vgl. HANTZSCH, SCHWIETE, *B.* **49** [1916], 225). Beim Stehen mit Acetylchlorid wird das Diacetylderivat $C_6H_4 \langle {C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot (CH_3 \cdot CO \cdot O)C \atop CO-O \qquad O-OC} \rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2842) gebildet (GR., HÖ., *A.* **311**, 268).

$K_2C_{16}H_8O_6$. Farblose Krystalle, deren wäßr. Lösung gelb gefärbt ist (GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 265). — $Ag_2C_{16}H_8O_6$. Nadeln (aus heißem Wasser) (ADOR, *A.* **164**, 240). — $CaC_{16}H_8O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Gelbe Krystalle (aus 50%igem Alkohol), deren wäßr. Lösung hellgelb ist (GR., HÖ.). — $BaC_{16}H_8O_6 + 2 H_2O$. Farblose Blättchen (A.).

Anhydroverbindung $C_{16}H_8O_5$. *B.* Bei 7—8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Diphthalylsäure mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid auf 200° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 229). — Krystalle (aus Eisessig). F: 164,5—165° (korr.). Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in heißem Eisessig. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder durch Einw. von Alkali in Diphthalylsäure um. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im Wasserbade entsteht die Verbindung $C_6H_4 \langle {C \equiv N - CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \atop CO-O} $ (Syst. No. 4330), während beim Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohr auf 100° die Verbindung $C_6H_4 \langle {C \equiv N \quad N \equiv C \atop CO-O \quad O-OC} \rangle C_6H_4$ (Syst. No. 4641) resultiert.

Benzil-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester, Diphthalylsäure-dimethylester $C_{18}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 267. — *B.* Aus dem Silbersalz der Diphthalylsäure und CH_3I (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 225). — Citronengelbe Tafeln (aus Methylalkohol). F: 191—192° (GR., J.).

Benzil-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester, Diphthalylsäure-diäthylester $C_{20}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HÖNIGSBERGER, *A.* **311**, 267. — *B.* Aus dem Silbersalz der Diphthalylsäure und C_2H_5I oder aus der freien Säure und absol. Alkohol bei 200° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* **242**, 225). — Citronengelbe Nadeln. F: 154—155° (GR., J.).

3.6-Dichlor-benzil-dicarbonsäure-(2.2′), Dichlordiphthalylsäure $C_{16}H_8O_6Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure durch Oxydation mit $KMnO_4$ (GRAEBE, PETER, *A.* **340**, 265). — F: 216°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform.

3.4.5.6-Tetrachlor-benzil-dicarbonsäure-(2.2′), Tetrachlordiphthalylsäure $C_{16}H_6O_6Cl_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 6 g 3.4.5.6-Tetrachlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure mit 1,25 g KOH, 14 g $KMnO_4$ und 250 ccm Wasser (GRAEBE, PETER, *A.* **340**, 263). — Krystalle (aus Wasser). F: 290°.

3. α.γ-Dioxo-α.γ-diphenyl-propan-β.β-dicarbonsäure, Dibenzoylmalonsäure $C_{17}H_{12}O_6 = (C_6H_5\cdot CO)_2C(CO_2H)_2$.

Bis-[2-nitro-benzoyl]-malonsäure-diäthylester, 2.2′-Dinitro-dibenzoylmalonsäure-diäthylester $C_{21}H_{18}O_{10}N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Als solcher wurde früher der 2-Nitro-β-[2-nitro-benzoyloxy]-benzalmalonsäure-diäthylester $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C(O.CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (S. 522) angesehen.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_6$.

1. ***β.γ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, β.β′-Dioxo-α.α′-diphenyl-adipinsäure, α.α′-Diphenyl-ketipinsäure*** $C_{18}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Amid-nitril $C_{18}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man löst das Dinitril (s. u.) in 10 Tln. warmer konz. Schwefelsäure, läßt 1 Stde. stehen und gießt dann in das dreifache Vol. Wasser; man filtriert nach einem Tage das unveränderte Dinitril ab und fällt das Filtrat durch viel Wasser (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 45). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in hellgelben Nadeln, die den Alkohol bei 100° abgeben und bei 199—200° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in 40 Tln. 96%igem kochendem Alkohol. Löst sich in kalter konz. Kalilauge. Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ braunrot. — Zerfällt beim Kochen mit Sodalösung in Benzylcyanid und $\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\cdot CO\\ \quad | \\ OC—CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3237). Beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,1) entsteht Pulvinamidsäure $\begin{matrix}\quad O——CO \\ H_2N\cdot OC\cdot C(C_6H_5):C\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2620).

Dinitril, Oxalyl-bis-benzylcyanid $C_{18}H_{12}O_2N_2 = NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* In die erkaltete Lösung von 23 g Natrium in 250 g absol. Alkohol trägt man 73 g Oxalester und dann auf einmal 120 g Benzylcyanid ein, kocht ¼ Stde., löst den ausgeschiedenen Niederschlag durch Zusatz von etwas Wasser und übersättigt schwach mit Essigsäure (VOLHARD, *A.* **282**, 9). — Olivengrünglänzende Schüppchen (aus Amylalkohol). Beginnt bei 250° sich dunkler zu färben und schmilzt gegen 270° unter Zersetzung (V.). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Äther, etwas mehr in Eisessig (V.). — Bildet in Berührung mit rauchender Salzsäure ein sehr unbeständiges Additionsprodukt (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 51). Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure nur unvollständig verseift (V., *A.* **282**, 11). Gibt bei der Einw. von PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen mit $POCl_3$ die Verbindung $\begin{matrix}\quad O——CO \\ NC\cdot C(C_6H_5):C\cdot CCl:C\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2619) (V., H., *A.* **282**, 59). Löst man Diphenylketipinsäuredinitril in konz. Schwefelsäure und gießt nach 1-stdg. Stehen in Wasser, so erhält man das Amidnitril (s. o.); erwärmt man die Lösung in konz. Schwefelsäure auf 100°, so entsteht neben dem Amidnitril die Sulfonsäure desselben $C_{18}H_{13}O_3N_2\cdot SO_3H$ (Syst. No. 1589) und eine geringe Menge Pulvinamidsäure (Syst. No. 2620) (V., H., *A.* **282**, 45, 47, 49). Beim Kochen mit 3 Tln. 60%iger Schwefelsäure entstehen Pulvinsäure $\begin{matrix}\quad O——CO \\ HO_2C\cdot C(C_6H_5):C\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2620) sowie das Dilacton $\begin{matrix}O—CO \\ C_6H_5\cdot C:C\cdot C:C\cdot C_6H_5 \\ OC—O\end{matrix}$ (Syst. No. 2770); daneben entsteht in geringer Menge das Lacton $\begin{matrix}O——CO \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2484) (V., H., *A.* **282**, 11, 20; vgl. CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 297). Beim Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak auf 100° erfolgt Spaltung in Oxalsäure und 2 Mol. Benzylcyanid (V., H., *A.* **282**, 64). Verdünntes alkoh. Ammoniak liefert bei

100° neben Oxalsäure und Benzylcyanid die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH — CO \\ OC—C(:NH) \end{matrix} > NH$ (Syst. No. 3237) (V., H., *A.* **282**, 64). Diphenylketipinsäuredinitril wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verseift (V., *A.* **282**, 11). Beim Kochen mit 8 Tln. Essigsäureanhydrid entsteht als Hauptprodukt das Diacetat der Dienolform $NC\cdot C(C_6H_5):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(C_6H_5)\cdot CN$ (S. 572); beim Kochen mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und mit 3/4 seines Gewichtes an Eisessig erhält man wesentlich das Monoacetat der Monoenolform $NC\cdot C(C_6H_5):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ (S. 1036) (V., H., *A.* **282**, 52, 54). Bei mehrstündigem Kochen mit Acetylchlorid wird außer diesem Monoacetat die Verbindung $\begin{matrix} O —————— CO \\ NC\cdot C(C_6H_5):\dot{C}\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):\dot{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2624) gebildet (V., H., *A.* **282**, 57). Mit Benzoylchlorid erhält man die Verbindung $\begin{matrix} O —————— CO \\ NC\cdot C(C_6H_5):\dot{C}\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):\dot{C}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2624) (V., H., *A.* **282**, 58). — $K_2C_{16}H_{10}O_2N_2 + 2C_2H_5\cdot OH$. Blättchen (V., H., *A.* **282**, 51).

2. ***α.δ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α.α'-Dibenzoyl-bernsteinsäure*** $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen.

α.α'-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylester $C_{22}H_{22}O_6 = C_{16}H_{12}O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Für den Dibenzoylbernsteinsäurediäthylester kommen 3 desmotrop-isomere Formeln in Betracht:

I.	II.	III.
$C_6H_5\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$C_6H_5\cdot C(OH):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$C_6H_5\cdot C(OH):C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
$C_6H_5\cdot CO\cdot \dot{C}H\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$C_6H_5\cdot CO\cdot \dot{C}H\cdot CO_2\cdot C_2H_5$	$C_6H_5\cdot C(OH):\dot{C}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$
Diketo-Form	Ketoenol-Form	Dienol-Form

Jede dieser Formeln enthält überdies die Bedingungen für die Möglichkeit von Diastereoisomeren, und zwar sind im ganzen 7 inaktive Formen denkbar, 2 Diketo-Formen, 2 Ketoenol-Formen und 3 Dienol-Formen. Bisher sind 2 Diketo-Formen, 1 Dienol-Form und 1 Ketoenol-Form (wahrscheinlich Gemisch zweier Diastereoisomeren) isoliert worden. Die beiden Diketo-Formen werden als β- und γ-Ester bezeichnet. Nach der neuerdings [vgl. KNORR, KAUFMANN, *B.* **55** [1922] 233] eingeführten Bezeichnungsart werden die Dienol-Form α-Ester, die Ketoenol-Formen $α_1.β$- und $α_2.β$-Ester genannt; ihr Gemisch ist als α.β-Ester aufgeführt. Die vier isomeren Ester gehen in Lösung und im Schmelzfluß in identische (allelotrope) Gemische über; die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt langsam bei den Diketo-Formen, viel rascher bei der Dienol- und Ketoenol-Form; die resultierenden Gemische bestehen aus den beiden Diketo-Formen, während die Enol-Formen ganz zurücktreten (KNORR, *A.* **306**, 342, 385; AVERBECK, Dissert. [Jena 1910], S. 43, 46).

a) α-Ester (Dienol-Form des Dibenzoylbernsteinsäurediäthylesters). *Darst.* Man fügt eine Lösung von 7,64 g des β- oder γ-Esters (S. 914, 915) in 40 ccm warmem absol. Alkohol zu einer eisgekühlten Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm absol. Alkohol, saugt das nach einigen Minuten ausgeschiedene Dinatriumsalz ab, wäscht es mit ätherhaltigem absol. Alkohol und zuletzt mit reinem Äther und trägt es in mit Äther überschichtete eiskalte verd. Schwefelsäure ein; nach mehrmaligem Durchschütteln wäscht man die äther. Lösung fünfmal mit wenig Wasser, trocknet einige Minuten über Natriumsulfat, gießt dreimal durch doppelte Filter und dunstet im Vakuum kalt ab (AVERBECK, Dissert. [Jena 1910], S. 23; vgl. PERKIN, *Soc.* **47**, 264; KNORR, *A.* **293**, 77, 79). — Farblose monokline (LINCK, SCHMIDT; vgl. AVERBECK, Dissert. [Jena 1910], S. 25) Krystalle (aus Hexan). F: 85° (A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Wasser (A.). Löst sich in Soda und in verd. Natronlauge langsam mit gelber Farbe (A.). Gibt in absol.-äther. Lösung beim Einleiten von NH_3 keinen Niederschlag; erst nach einigem Stehen erfolgt Trübung unter Ausscheidung der isomeren Diketo-Formen (A.). Gibt intensiv blauviolette Farbenreaktion mit $FeCl_3$ (A.). — Liefert beim Erhitzen auf 280° Naphthacendichinondihydrid (Bd. VII, S. 898) (A.). Bei der Einw. von Jod auf das Dinatriumsalz in Äther entsteht Dibenzoylmaleinsäurediäthylester (S. 919) (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1997; vgl. PA., SCHULZE, *B.* **33**, 3785). Das Dinatriumsalz liefert bei der Einw. von Acetylchlorid in Äther das Diacetat $C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (S. 572); analog entsteht mit Benzoylchlorid in Äther das Dibenzoat (S. 572) (PA., H., *B.* **30**, 1996, 1997). — $Na_2C_{22}H_{20}O_6 + 2C_2H_5\cdot OH$ (im Vakuum). Hellgelbes Krystallmehl. Sehr hygroskopisch (KNORR, *A.* **293**, 79). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (KN.), schwer löslich in absol. Alkohol (A.). Verliert im Vakuum über Schwefelsäure 2 Mol.-Gew. Alkohol (KN.). Das alkoholfreie Salz ist bei trocknem Aufbewahren beständig (PERKIN, *Soc.* **47**, 265; A.); es ist wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Äther (PE.). Wird in wäßr. Lösung hydrolytisch gespalten (A.). Aus der wäßr. Lösung scheidet CO_2 (infolge Ketisierung der zunächst gebildeten Enol-Formen) ein Gemenge des β- und γ-Esters aus (KN.). Läßt man die alkoh. Lösung des Dinatriumsalzes 1 Stde stehen, verdünnt dann mit Wasser und entfernt durch Fällung mit CO_2 und Ausäthern ein Gemisch von Ketoenol- und Diketo-Estern, so liefert die zurückbleibende Flüssigkeit beim Verestern

mit 20%iger Schwefelsäure das Lacton des α.α'-Dibenzoyl-bernsteinsäure-monoäthylesters $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot HC\text{——}CO \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot C:C(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!O$ (Syst. No. 2620) (KN.).

b) α.β-Ester (Ketoenol-Form des Dibenzoylbernsteinsäurediäthylesters, früher α-Ester genannt). Wahrscheinlich Gemisch von zwei Diastereoisomeren, den $\alpha_1.\beta$ und $\alpha_2.\beta$-Estern. *Darst.* Man versetzt die noch mäßig warme Lösung von 38,2 g des (aus Natrium-benzoylessigsäureäthylester und Jod in Äther erhaltenen) Gemisches von β- und γ-Ester (S. 915) in 150 ccm absol. Alkohol mit einer kalten Lösung von 23 g Natrium in 30 g absol. Alkohol, dampft die Flüssigkeit rasch bei 20° im Vakuum ein und zerlegt das zurückbleibende Mononatriumsalz durch Eintragen in eiskalte verd. Schwefelsäure (AVERBEK, Dissert. [Jena 1910], S. 32). Ein ähnliches Präparat erhielt KNORR (*A.* **293**, 79) durch Versetzen der eiskalten Lösung des Dinatriumsalzes der Dienol-Form (S. 913) in wenig Wasser mit verd. überschüssiger Schwefelsäure, Ausäthern des ausgeschiedenen Öls und Verdunsten der mit Wasser gewaschenen und über $CaCl_2$ getrockneten äther. Lösung bei mäßiger Wärme. — Gelbes Öl. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Mitteln, löslich in 46 Tln. Ligroin bei 20° (KN., *A.* **306**, 386). D_4^{20}: 1,158 (KN., *A.* **306**, 387). n_D^{20}: 1,5471 (KN., *A.* **306**, 387), 1,545 (A.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 505. Reagiert sauer; löst sich in Soda und verd. Natronlauge mit gelber Farbe (KN., *A.* **293**, 81). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt (KNORR, *A.* **306**, 387). Verwandelt sich allmählich beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen auf 130° in ein Gemisch, das die isomeren Diketo-Formen enthält (KN., *A.* **293**, 82; *A.* **306**, 387; A.). Beim Versetzen der äther. Lösung mit Acetylchlorid scheidet sich allmählich der β-Ester ab (MICHAEL, MURPHY, *A.* **363**, 106; vgl. A., Dissert., S. 47). Geht schon in Gegenwart von Spuren tertiärer Basen in ein Gemisch der beiden Diketo-Formen über (MI., SMITH, *A.* **363**, 62). — $NaC_{22}H_{21}O_6$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Gelbes Pulver. F: 40—45° (A., Dissert., S. 32). Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten (A.).

c) β-Ester (Diketo-Form des Dibenzoylbernsteinsäurediäthylesters). *B.* Entsteht neben dem γ-Ester (S. 915) (KNORR, *A.* **293**, 74) beim allmählichen Eintragen einer äther. Lösung von Jod in die äther. Suspension von Natrium-benzoylessigsäureäthylester (BAEYER, PERKIN, *B.* **17**, 60; PE., SCHLÖSSER, *Soc.* **47**, 950; PE., *Soc.* **57**, 950). Der β-Ester wurde auch durch Erwärmen von Dibenzoylmaleinsäure- oder Dibenzoylfumarsäure-diäthylester mit Methylphenylhydrazin erhalten (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3790, 3793). — *Darst.* Man bringt allmählich 576 g Benzoylessigester zu 70 g mit 5 l absol. Äther übergossenem Natriumdraht, läßt 2 Tage unter öfterem Umschütteln stehen und gibt allmählich unter Umschütteln eine absol.-äther. Lösung von 365 g Jod hinzu; man schüttelt die Flüssigkeit mit etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser, verdunstet die abgehobene äther. Lösung und krystallisiert den aus nahezu gleichen Teilen β- und γ-Ester bestehenden Rückstand fraktioniert aus Alkohol um (KNORR, *A.* **293**, 74; **306**, 389). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin (NAUMANN, *Z. Kr.* **33**, 156). F: 128—130° (PE., *Soc.* **47**, 264). D^{20}: 1,244 (N.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther (PE., *Soc.* **47**, 264), ziemlich schwer in Eisessig, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Essigester (KN., *A.* **293**, 75). Löslich bei 10° in 200 Tln. Äthylalkohol, in 117 Tln. Methylalkohol und in 1400 Tln. Ligroin (KN., *A.* **306**, 389). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 503. Wird von $FeCl_3$ nicht gefärbt (KN., *A.* **293**, 75). Unlöslich in 10%iger Sodalösung und in kalter 10%iger Natronlauge (KN., *A.* **293**, 75). Geht mit alkoh. Natronlauge oder überschüssiger Natriumäthylatlösung sofort in das Dinatriumsalz der Dienol-Form (S. 913) über (KN., *A.* **293**, 76). Mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylatlösung erhält man das Mononatriumsalz der Ketoenol-Form (s. o.) (AVERBECK, Dissert. [Jena 1910], S. 32). Geht beim Lösen in Triäthylamin in der Wärme teilweise in den γ-Ester über (MICHAEL, SMITH, *A.* **363**, 62; vgl. A., Dissert., S. 38). — Beim Erhitzen auf 270—290° entsteht Naphthacendichinondihydrid (Bd. VII, S. 898) (KN., SCHEIDT, *B.* **27**, 1167; KN., SCHMIDT, *A.* **293**, 111). Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° oder beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht α.β-Dibenzoyl-äthan (KN., SCHEIDT, *B.* **27**, 1168). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen olivgrün und dann bläulichrot (PE., *Soc.* **47**, 264). Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2.5-Diphenyl-furan-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 2603) (PERKIN, *Soc.* **47**, 271; PE., CALMAN, *Soc.* **49**, 166; PE., SCHLÖSSER, *Soc.* **57**, 950). Bei anhaltendem Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt unter Abspaltung von Alkohol Bildung von 2.5-Diphenyl-furan-dicarbonsäure-(3.4) (PE., *Soc.* **47**, 266; PE., CALMAN, *Soc.* **49**, 168). Beim Erwärmen mit Ammoniumacetat in Eisessig entsteht 2.5-Diphenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3297) (KN., SCHMIDT, *A.* **293**, 107). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig im Wasserbade entsteht 1-Phenylamino-2.5-diphenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3297) und die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5\cdot N\text{———}CO \quad OC\text{———}N\cdot C_6H_5 \\ N:C(C_6H_5)\cdot CH-HC\cdot C(C_6H_5):N \end{matrix}$ (Syst. No. 4146) (KN., SCHMIDT, *A.* **293**, 108).

d) γ-Ester (Diketo-Form des Dibenzoylbernsteinsäurediäthylesters). *B.* und *Darst.* siehe S. 914 beim β-Ester (KNORR, *A.* **293**, 77; **306**, 389). — Krystallwarzen (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (NAUMANN, *Z. Kr.* **33**, 156; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 256). F: 75° (K., *A.* **293**, 77). D^{17}: 1,250 (N.). Löst sich bei 10° in 19 Tln. Methylalkohol, in 12 Tln. Äthylalkohol und in 70 Tln. Ligroin (K., *A.* **306**, 389). Leichter löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig als der β-Ester (K., *A.* **293**, 78). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **77**, 504. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (K., *A.* **293**, 78). Unlöslich in Sodalösung und in kalter $10^0/_0$iger Natronlauge (K., *A.* **293**, 78). Wird durch alkoh. Natronlauge oder überschüssige Natriumäthylatlösung in das Dinatriumsalz der Dienol-Form (S. 913) umgewandelt (K., *A.* **293**, 79). Wandelt sich allmählich beim Erhitzen auf 78° (infolge der durch Ausscheidung des hochschmelzenden β-Esters verursachten Gleichgewichtsstörung) vollständig in den β-Ester um (AVERBECK, Dissert. [Jena 1910], S. 37). Die von MICHAEL (*B.* **39**, 210) und MI., MURPHY (*A.* **363**, 106) beobachtete Ausscheidung des β-Esters nach Zusatz von Acetylchlorid zu der äther. Lösung des γ-Esters ist auch auf Störung des Gleichgewichts beider Ester in Lösung zurückzuführen (A., Dissert., S. 47). Eine partielle Umwandlung in die β-Form erfolgt auch beim Stehen mit Triäthylamin bei gewöhnlicher Temperatur (MI., *B.* **39**, 210; MI., SMITH, *A.* **363**, 62). Liefert dieselben Derivate wie der β-Ester (K., *A.* **293**, 78).

$\alpha.\alpha'$-**Bis-[4-nitro-benzoyl]-bernsteinsäure-diäthylester** $C_{22}H_{20}O_{10}N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Übergießen der trocknen Natriumverbindung des 4-Nitro-benzoylessigsäure-äthylesters mit der Lösung von 1 At.-Gew. Jod in Äther (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* **49**, 452). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther.

3. ***$\alpha.\delta$-Dioxo-$\alpha.\delta$-bis-[2-carboxy-phenyl]-butan, Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2′)*** $C_{18}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Äthindiphthalid $C_6H_4\langle{C:CH\cdot CH:C \atop CO-O\;\; O-OC}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2770) beim Erhitzen mit verd. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 1561) oder beim Kochen mit Alkalien in Gegenwart von Alkohol (ROSER, *B.* **18**, 3115). — *Darst.*: BAUMANN, *B.* **20**, 1487. — Dicke Prismen (aus Wasser). F: 165,5—166,5° (G., M.), 172° (ROSER, *B.* **18**, 3116). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (G., M.; R.). — Läßt sich durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und nachfolgendes Ansäuern in Äthylendiphthalid $C_6H_4\langle{CH-CH_2\cdot CH_2-CH \atop CO-O\;\; O-OC}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2768) überführen (G., M., *B.* **10**, 2209). Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 160° zu [$\alpha.\delta$-Diphenyl-butan]-dicarbonsäure-(2.2′) $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 941) reduziert (G., M., *B.* **10**, 2208). Gibt mit 2 Tln. Brom bei 180° im geschlossenen Rohr Dibromäthindiphthalid $C_6H_3Br\langle{C:CH\cdot CH:C \atop CO-O\;\; O-OC}\rangle C_6H_3Br$ (Syst. No. 2770) (REISSERT, ENGEL, *B.* **38**, 3286). Wird durch Lösen in konz. Schwefelsäure in Äthindiphthalid verwandelt (Ro., *B.* **17**, 2620). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° entsteht ein Gemisch des Anhydrids der Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2′) $C_6H_4\langle{CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OC \atop CO-O-OC}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2503) mit Äthindiphthalid (REI., E., *B.* **38**, 3282, 3287; vgl. Ro., *B.* **17**, 2622). Das Anhydrid bezw. Äthindiphthalid entsteht auch beim Erhitzen mit Acetanhydrid, mit Eisessig + HCl, sowie beim Lösen in Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (REI., E., *B.* **38**, 3282, 3287). Mit Salpetersäure (D: 1,5) bildet sich ein HNO_3-haltiges Produkt, das beim Verreiben mit Na_2CO_3 das Anhydrid der Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2′) gibt (REI., E., *B.* **38**, 3287). Mit alkoh. Ammoniak, bei 100° wird 2.5-Bis-[2-carboxy-phenyl]-pyrrol $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C\langle{CH\cdot CH \atop NH}\rangle C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3297) gebildet (G., *B.* **19**, 840). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht die Verbindung $C_6H_4\langle{C(:N)-CH_2\cdot CH_2-C(:N) \atop CO-O\;\;\;\; O-OC}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 4641) (BAUMANN, *B.* **20**, 1492). Beim Digerieren mit Äthylamin in wäßr. Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° entsteht 1-Äthyl-2.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-pyrrol (Syst. No. 3297) (B., *B.* **20**, 1488). Analog verläuft die Reaktion mit anderen primären Aminen; sekundäre Basen sind ohne Einwirkung

(B., *B.* **20**, 1487). Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht die Verbindung

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C{=}N & \text{———}CH_2\cdot CH_2\text{———} & N{=}C \\ CO\text{—}N\cdot C_6H_5 & & H_5C_6\cdot N\text{—}OC\end{matrix}\right>C_6H_4$$

(Syst. No. 4146) (Ro., *B.* **18**, 804; vgl. G., NEUMANN, *B.* **26**, 522). Beim Kochen mit N-Methyl-N-phenyl-hydrazin in Alkohol wird 1-Methylphenylamino-2.5-bis-[2-carboxy-phenyl]-pyrrol

$$\begin{matrix} & HC\text{————————}CH & \\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot \overset{\|}{C}\cdot & N[N(CH_3)\cdot C_6H_5] & \cdot\overset{\|}{C}\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\end{matrix}$$

(Syst. No. 3297) gebildet (REL., E., *B.* **38**, 3291).

Das Ammoniumsalz bildet Blättchen (G., M., *B.* **10**, 1561). — $Ag_2C_{18}H_{12}O_6$. Blättchen. Wenig löslich in heißem Wasser (G., M., *B.* **10**, 1561).

x.x-Dibrom-diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') vom Schmelzpunkt 270—272° $C_{18}H_{12}O_6Br_2 = (O:)_2C_{16}H_{10}Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Versetzen der in Äther suspendierten Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') mit überschüssigem Brom (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **10**, 2209). — Prismen (aus Alkohol). F: 270—272° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

x.x-Dibrom-diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') vom Schmelzpunkt oberhalb 350° $C_{18}H_{12}O_6Br_2 = HO_2C\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen der Diphenacyl-dicarbonsäure-(2.2') mit 2 Tln. Brom im geschlossenen Rohr auf 100° und Kochen des entstandenen Dibrom-äthindiphthalids $BrC_6H_3\left<\begin{matrix}C{=}\!=CH\cdot CH{=}\!=C\\ CO{>}O \quad O{<}OC\end{matrix}\right>C_6H_3Br$ (Syst. No. 2770) mit 20%iger Kalilauge (REISSERT, ENGEL, *B.* **38**, 3286). — Schmilzt oberhalb 350°.

4. ***α.δ-Dioxo-α.δ-bis-[4-carboxy-phenyl]-butan, Diphenacyl-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{18}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4'-Methyl-diphenacyl-carbonsäure-(4) bei der Oxydation des α.β-Di-p-toluyl-äthans in essigsaurer Lösung mittels CrO_3 (LIMPRICHT, DOLL, *A.* **312**, 116). — Sublimiert, ohne vorher zu schmelzen. — $Ag_2C_{18}H_{12}O_6$. Niederschlag.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_6$.

1. ***α.ε-Dioxo-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, α.α'-Dibenzoyl-glutarsäure, Methylen-bis-benzoylessigsäure*** $C_{19}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen.

Diäthylester $C_{23}H_{24}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

a) Präparat von Knoevenagel, Schmidt. *B.* Beim Eintragen von 10 Tropfen Diäthylamin in ein abgekühltes Gemisch von 2 g Benzoylessigester und 0,4 g 40%iger Formaldehydlösung (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 57). Man trägt 15 g Piperidin allmählich in ein Gemisch von 120 g Benzoylessigester und 24 g 40%iger Formaldehydlösung unter Wasserkühlung ein, setzt, wenn die Flüssigkeit anfängt dick zu werden, Alkohol zu und krystallisiert das aus der Lösung ausgeschiedene Produkt aus Alkohol um (JAPP, MICHIE, *Soc.* **79**, 1016). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86° (K., SCH.), 92,5° (J., M.). Gibt keine Färbung mit $FeCl_3$ (J., M.). Bildet beim Kochen mit Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) α.γ-Dibenzoyl-propan (J., M.). Gibt mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat Methylen-bis-phenylpyrazolon $CH_2\left[CH\left<\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\ CO\text{———}NH\end{matrix}\right.\right]_2$ (Syst. No. 4146) (RABE, ELZE, *A.* **323**, 107). Wird bei langandauerndem Erhitzen mit Piperidin in alkoh. Lösung zum Teil zu Benzoesäureäthylester zersetzt, zum größeren Teil aber nicht verändert (R., E., *A.* **323**, 88, 107).

b) Präparat von Wislicenus, Kuhn. *B.* Man fügt zu 50 g Benzoylessigester die erkaltete Lösung von 6 g Natrium in 72 g Alkohol und 30 g Methylenjodid, kocht $^1/_2$ Stde., verdampft den Alkohol im Vakuum und versetzt mit Wasser bis zur Lösung der festen Ausscheidungen, leitet CO_2 bis zur Sättigung ein, destilliert das ausgeschiedene Öl mit Wasserdampf, bis kein CH_3I mehr übergeht, nimmt das Öl in Äther auf, trocknet mit Na_2SO_4 und dunstet den Äther im Luftstrom ab (WISLICENUS, KUHN, *A.* **302**, 215). — Öl, das einmal glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 130,5° absetzte. Das Öl gibt mit $FeCl_3$ kirschrote Färbung, die Krystalle nicht. Gibt beim Kochen mit 10%iger Kalilauge α.γ-Dibenzoylpropan und γ-Benzoyl-buttersäure.

2. ***α.ε-Dioxo-α.ε-diphenyl-pentan-γ.γ-dicarbonsäure, Diphenacylmalonsäure*** $C_{19}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht, neben Phenacylmalonsäurediäthylester und geringen Mengen „α- und β-Bromdiphenacyl" $C_{16}H_{13}O_2Br$ (Syst. No. 2677) (PAAL, DEMELER, *B.* **29**, 2092) beim Eintragen von ω-Brom-acetophenon in die

alkoh. Lösung von Natriummalonsäurediäthylester; man gießt die Masse in Wasser, extrahiert das ausgeschiedene Öl mit Äther, dunstet die äther. Lösung ein und behandelt den Rückstand mit verd. wäßr. Kalilauge, wodurch nur Phenacylmalonsäurediäthylester verseift wird, wäscht das Ungelöste mit Alkohol, löst es in heißem Benzol und fällt durch wenig Ligroin zunächst Beimengungen und dann durch mehr Ligroin den Diphenacylmalonsäurediäthylester aus; man verseift diesen in heißer alkoh. Lösung mit einer heißen alkoh. konz. Kalilösung, wäscht das ausgeschiedene Salz mit Äther-Alkohol, zerlegt es dann mit verd. Schwefelsäure und extrahiert die Diphenacylmalonsäure mit Äther (KUES, PAAL, *B.* **18**, 3324; **19**, 3144). — Prismen (aus Eisessig). Krystallisiert aus Chloroform mit 1 Mol. $CHCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1904 I**, 1259). Schmilzt bei 134°, dabei in CO_2 und Diphenacylessigsäure zerfallend; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (K., P., *B.* **19**, 3147). — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120° entstehen die Ammoniumsalze der 2.6-Diphenyl-piperidin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3263) und der 2.6-Diphenyl-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3266) (P., STRASSER, *B.* **20**, 2762).

Diäthylester $C_{23}H_{24}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. S. 916 bei der Säure (KUES, PAAL, *B.* **19**, 3146). — Wasserhelle glasglänzende Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 118° bis 119°. Destilliert in kleinen Mengen fast unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Benzol, CS_2 und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Wird von wäßr. Alkalien nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Phenylhydrazin wirkt bei kurzem Kochen in alkoh. Lösung nicht ein.

Mononitril, Diphenacylcyanessigsäure $C_{19}H_{15}O_4N = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht neben Phenacylcyanessigsäureäthylester aus Natriumcyanessigester und ω-Brom-acetophenon in absol. Alkohol; man verseift den nach einigen Stunden ausgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisierten Diphenacylcyanessigsäureäthylester durch Versetzen seiner Acetonlösung mit der berechneten Menge alkoh. Kali, zerlegt das entstandene Salz sofort mit verd. Schwefelsäure und trocknet die mit Wasser sorgfältig gewaschene Säure über Schwefelsäure (KLOBB, *Bl.* [3] **15**, 1008; *A. ch.* [7] **10**, 173). — Prismen (aus Alkohol). F: 172—174°. Unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Alkoh. Kali bewirkt eine dunkelblaue Färbung. Löst sich farblos in kalter konz. Schwefelsäure; beim Erwärmen wird die Lösung rot, dann smaragdgrün. — Salze: K., *Bl.* [3] **15**, 1010. $NH_4C_{19}H_{14}O_4N + 2^1/_2 H_2O$. Prismen und Nadeln (aus Alkohol). Verliert im Vakuum 2 H_2O. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. — $NaC_{19}H_{14}O_4N + 2H_2O$. Tafeln. Verliert bei 95° $1^1/_2 H_2O$. — $Ba(C_{19}H_{14}O_4N)_2 + H_2O$ (im Vakuum). Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol.

Methylester-nitril, Diphenacylcyanessigsäure-methylester $C_{20}H_{17}O_4N = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben Phenacylcyanessigsäuremethylester beim Versetzen der methylalkoholischen Lösung von ω-Brom-acetophenon mit der methylalkoholischen Lösung von Natriumcyanessigsäuremethylester (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 170). — Nadeln (aus Xylol). F: 192°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Alkohol usw., löslich in kochendem Xylol. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kali an der Luft intensive Blaufärbung.

Äthylester-nitril, Diphenacylcyanessigsäure-äthylester $C_{21}H_{19}O_4N = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei Diphenacylcyanessigsäure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (K., *A. ch.* [7] **10**, 173). Gut löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Hitze, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin (K., *A. ch.* [7] **10**, 173). — Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entsteht Diphenacylessigsäure (K., *A. ch.* [7] **10**, 177). Beim Versetzen der wäßr.-alkoh. Lösung mit wenig Kali entsteht eine blaue Lösung, die, mit Wasser verdünnt und angesäuert, einen roten Niederschlag [die Verbindung $(C_{18}H_{15}O_3N)_x$, s. u.] liefert (K., *Bl.* [3] **15**, 1012). Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge unter möglichstem Luftabschluß entsteht 2.6-Diphenyl-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3266) (K., *Bl.* [3] **29**, 407).

Verbindung $(C_{18}H_{15}O_3N)_x$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 5 g Diphenacylcyanessigsäureäthylester in 200 g kochendem Alkohol mit 10—15 ccm 15%iger Natronlauge, kühlt ab, leitet Luft durch, bis die Blaufärbung an Intensität nicht mehr zunimmt, verdünnt dann mit viel Wasser und fällt durch verd. Schwefelsäure (1:5) (KLOBB, *Bl.* [3] **15**, 1012). — Roter flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol usw. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, in alkoh. Kali mit blauer Farbe.

Propylester-nitril, Diphenacylcyanessigsäure-propylester $C_{22}H_{21}O_4N = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 4,95 g Cyanessigsäuremethylester in 20 g Propylalkohol mit Natriumpropylat (1,15 g Natrium, 20 g $C_3H_7\cdot OH$), und dann mit einer Lösung von 9,95 g ω-Brom-acetophenon in 40 g Äther (KLOBB, *A. ch.* [7] **10**, 174). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114°. Kaum löslich in Äther und CS_2.

3. ***β.δ-Dioxo-α.ε-diphenyl-pentan-γ.γ-dicarbonsäure, Diphenacetylmalonsäure*** $C_{19}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{23}H_{24}O_6 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Als solcher wurde früher der β-Phenacetoxy-γ-phenyl-äthylidenmalonsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5)$: $C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (S. 523) aufgefaßt.

6. β.ε-Dioxo-α.ζ-diphenyl-hexan-α.ζ-dicarbonsäure, β.β'-Dioxo-α.α'-diphenyl-korksäure $C_{20}H_{18}O_6 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Dinitril, Succinyl-bis-benzylcyanid $C_{20}H_{16}O_2N_2 = NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf ein Gemisch von 3 Mol.-Gew. Benzylcyanid und 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureester in Äther (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] **47**, 390). — Schmilzt bei 156° nach vorherigem Sintern. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löslich in Natronlauge und in Ammoniak, durch Säuren wieder fällbar.

h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_6$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_8O_6$.

1. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_{16}H_8O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 815) mit Salpetersäure (D: 1,1) auf 210—220° (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 21). — Gelbe Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 330°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. — Wird durch Zinkstaub und Ammoniak zu Anthracen-dicarbonsäure-(1.3) (Bd. IX, S. 959) reduziert. — $Na_2C_{16}H_6O_6 + 9H_2O$. Krusten. Schwer löslich in absol. Alkohol. — $K_2C_{16}H_6O_6 + 2H_2O$. Pulver. — $CuC_{16}H_6O_6 + H_2O$. Dunkelgrünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2C_{16}H_6O_6$. Hellrosafarbiger Niederschlag. — $CaC_{16}H_6O_6$. Hellrotes Pulver. Unlöslich in Wasser. — $BaC_{16}H_6O_6 + H_2O$. Blaßviolettes unlösliches Pulver.

2. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{16}H_8O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1.4-Dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 815) durch verd. Salpetersäure (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 29). — Gelbe Krystallkörner. Schmilzt noch nicht bei 300°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird durch Zinkstaub und Ammoniak zu Anthracen-dicarbonsäure-(1.4) (Bd. IX, S. 959) reduziert. — $Ag_2C_{16}H_6O_6$. Gelbroter Niederschlag. — $CaC_{16}H_6O_6$. Krystallinischer Niederschlag. — $PbC_{16}H_6O_6$. Hellroter Niederschlag.

3. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.6 oder 1.7)***, „Anthrachinondicarbonsäure A" von Lavaux $C_{16}H_8O_6 = HO_2C\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Kochen der Eisessiglösung des 1.6- oder 1.7-Dimethyl-anthrachinons („Dimethyl-anthrachinon A" von LAVAUX; Bd. VII, S. 816) oder der 6 oder 7-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) („Methylanthrachinoncarbonsäure A" von LAVAUX; S. 837) mit überschüssigem CrO_3 (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 135). — Krystalle (aus Eisessig). F: 416° (korr.). Löslich in siedendem Eisessig zu 0,19%, weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Liefert bei 13-tägigem Erhitzen mit KOH auf 260° Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäure. — $SrC_{16}H_6O_6 + 5H_2O$. Hellgelbe, in der Kälte schwer lösliche Krystalle. — $BaC_{16}H_6O_6 + H_2O$. Blaßgelbes, in der Kälte schwer lösliches Krystallpulver.

4. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{16}H_8O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 3 g 2.3-Dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 815) mit 20—25 ccm Salpetersäure (D: 1,1) auf 210—220° (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 8). — Gelbe Nadeln. F: 340°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und NH_3 glatt zu Anthracen-dicarbonsäure-(2.3) (Bd. IX, S. 959) reduziert. — $Ag_2C_{16}H_6O_6$. Blaßrot. — $CaC_{16}H_6O_6$. Hellrot. — $PbC_{16}H_6O_6$. Hellrot.

5. ***Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.6)***, „Anthrachinondicarbonsäure B" von Lavaux $C_{16}H_8O_6 = HO_2C\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2.6-Dimethyl-anthrachinon („Dimethylanthrachinon B" von LAVAUX; Bd. VII, S. 815) mit überschüssigem CrO_3 in Eisessig (LAVAUX, *A. ch.* [8] **21**, 140; SEER, *M.* **32** [1911], 163) oder mit verd. Salpetersäure (D: 1,1) (S.). Durch Oxydation von 6-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) („Methylanthrachinoncarbonsäure B" von LAVAUX, S. 837) mit CrO_3 in Eisessig (L.). — Schmilzt oberhalb 460° (L.). Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig, noch schwerer in anderen Lösungsmitteln (L.). — Liefert bei 5—6-tägigem Erhitzen mit KOH auf 255° Iso- und Terephthalsäure (L.). — Die sauren Alkalisalze sind hellgelb, die neutralen rötlichgelb gefärbt (L.). — $CaC_{16}H_6O_6$. Nädelchen (aus Wasser) (S.).

Dichlorid $C_{16}H_6O_4Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.6) mit PCl_5 bei 100—110° (SEER, *M.* **32** [1911], 164). — Schwach gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 197—198°. Gegen Wasser recht beständig. — Gibt mit Naphthalin und $AlCl_3$ 2.6-Di-α-naphthoyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 905).

Diamid $C_{16}H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Anthrachinondicarbonsäure-(2.6)-dichlorid mit alkoh. Ammoniak (SEER, *M.* **32** [1911], 166). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 370°.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_6$.

1. ***α.δ-Dioxo-α.δ-diphenyl-β-butylen-β.γ-dicarbonsäure*** $C_{18}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) ***cis-Form, Dibenzoylmaleinsäure*** $C_{18}H_{12}O_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CO_2H \\ \| \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Einw. von alkoh. Kali auf den entsprechenden Diäthylester (s. folgenden Artikel) neben etwas dibenzoylfumarsaurem Kalium (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3790). — Die freie Säure ist ein Öl und geht unter Aufnahme von Wasser leicht in α.β-Dibenzoyl-äpfelsäure (S. 1045) über. — $K_2C_{18}H_{10}O_6$. Blättchen. — $Ag_2C_{18}H_{10}O_6$. Krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. Färbt sich am Licht allmählich dunkel.

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf die Dinatriumverbindung der Dienol-Form des α.α'-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters (S. 913) in Äther (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1997; P., SCHULZE, *B.* **33**, 3787). — Tafeln (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 75° (P., H.). Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die bei vorsichtigem Erwärmen in Dunkelgrün, dann in Tiefblau und schließlich unter vorübergehender Aufhellung in Kirschrot übergeht; bei weiterem Erhitzen tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein; beim Verdünnen mit Wasser verschwinden die Färbungen (P., SCH.). — Lagert sich durch Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln, am besten mit Anilin auf 100°, in Dibenzoylfumarsäurediäthylester um (P., SCH.). Bei der Verseifung mit alkoh. Kali entsteht neben dibenzoylmaleinsaurem auch etwas dibenzoylfumarsaures Kalium (P., SCH.). Gibt mit Hydrazinhydrat in Eisessig in guter Ausbeute 3.6-Diphenyl-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (Syst. No. 3676), mit Methylphenylhydrazin entsteht durch Reduktion die β-Diketo-Form des α.α'-Dibenzoyl-bernsteinsäurediäthylesters (S. 914) (P., SCH.).

b) ***trans-Form, Dibenzoylfumarsäure*** $C_{18}H_{12}O_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CO_2H \\ \| \\ HO_2C \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Einw. von alkoh. Kali auf den entsprechenden Diäthylester (s. folgenden Artikel) (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3793) oder durch Versetzen der in Wasser suspendierten α.β-Dibenzoyl-äpfelsäure (S. 1045) mit der berechneten Menge n-Kalilauge (P., SCH., *B.* **33**, 3794). — Die freie Säure verwandelt sich durch Wasseraufnahme sofort in α.β-Dibenzoyl-äpfelsäure. — $K_2C_{18}H_{10}O_6$. Nadeln oder Blätter (aus wenig Wasser + Alkohol), die Krystallalkohol enthalten, jedoch rasch verwittern. — $Ag_2C_{18}H_{10}O_6$. Prismen.

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen des Dibenzoylmaleinsäurediäthylesters (s. o.) mit der 3—4-fachen Menge Anilin auf 100° im geschlossenen Gefäß (PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3792). Aus dibenzoylfumarsaurem Silber und Äthyljodid (P., SCH., *B.* **33**, 3794, 3795). — Prismen (aus verd. Alkohol), benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). F: 87—88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (im allgemeinen etwas schwerer löslich als Dibenzoylmaleinsäurediäthylester). Die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rotviolett, auf Zusatz von Wasser farblos. — Wird von Methylphenylhydrazin zu der β-Diketo-Form des α.α'-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters (S. 914) reduziert. Mit Hydrazinhydrat in Eisessig entsteht 3.6-Diphenyl-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester in geringer Menge.

2. ***1.2-Diphenyl-cyclobutandion-(3.4)-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{18}H_{12}O_6 = \begin{matrix} OC \cdot C(C_6H_5) \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ OC \cdot C(C_6H_5) \cdot CO_2H \end{matrix}$.

1.2-Diphenyl-cyclobutandithion-(3.4)-dicarbonsäure-(1.2)-dinitril, 1.2-Diphenyl-1.2-dicyan-cyclobutandithion-(3.4) $C_{18}H_{10}N_2S_2 = \begin{matrix} SC \cdot C(C_6H_5) \cdot CN \\ | \quad | \\ SC \cdot C(C_6H_5) \cdot CN \end{matrix}$. *B.* Aus Natriumbenzylcyanid und Brom in CS_2 (WENZEL, *B.* **34**, 1050). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 174°.

3. 5-Phenyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1)-dion-(3.7)-dicarbonsäure-(4.6), β-Phenyl-α.α'-phthalyl-glutarsäure $C_{19}H_{14}O_6$ = $C_6H_4\begin{matrix}CO\cdot CH(CO_2H)\\CO\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}\!>CH\cdot C_6H_5$.

Diäthylester $C_{23}H_{22}O_6 = C_6H_5\cdot C_{11}H_7(:O)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von Phthalsäurediäthylester mit β-Phenyl-glutarsäure-diäthylester und Natrium in Gegenwart von etwas Alkohol auf 120—130° (DIECKMANN, *B.* **32**, 2232). — Blättchen oder prismatische Kryställchen (aus Alkohol oder Essigester). F: 188°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und $CHCl_3$. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung intensiv blau.

4. α.ζ-Dioxo-α.ζ-diphenyl-γ-hexylen-γ.δ-dicarbonsäure, Diphenacylfumarsäure[1] $C_{20}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man oxydiert das Lacton der γ-Oxy-γ-phenyl-vinylessigsäure $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot CH_2\\ O\text{——}CO\end{matrix}$ in siedendem Alkohol mit $FeCl_3$ zu der Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot C\text{===}C\cdot CH:C\cdot C_6H_5\\ O\text{——}CO\quad OC\text{——}O\end{matrix}$ (Syst. No. 2771) und löst diese in alkoh. Kali (KÜGEL, *A.* **299**, 58). — Gelbliche Prismen (aus Äther). Löslich in heißem Äther, heißem Alkohol und Amylalkohol, leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform und Xylol; in ätzenden Alkalien schön rot löslich. — Geht beim Erhitzen mit Eisessig in die hellrote Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:CH\cdot C\text{—}CO\text{—}O\\ O\text{—}CO\text{—}C\cdot CH:C\cdot C_6H_5\end{matrix}$ [2] (Syst. No. 2771) über. — $Ag_2C_{20}H_{14}O_6$. Amorph, fast weiß. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

5. Oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{20}O_6$.

1. ***1.4-Dibenzyl-cyclohexandion-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), Dibenzylsuccinylobernsteinsäure*** $C_{22}H_{20}O_6 = \frac{HO_2C}{C_6H_5\cdot CH_2}\!>C\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\CO\cdot CH_2\end{matrix}\!>C\!<\!\frac{CO_2H}{CH_2\cdot C_6H_5}$.

Diäthylester $C_{26}H_{28}O_6 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C_6H_4(:O)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Vgl. hierzu auf S. 542 die beiden ersten Artikel und die Anmerkung.

2. ***2.6-Diphenyl-1-äthylon-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)*** $C_{22}H_{20}O_6 = \frac{HO_2C}{CH_3\cdot CO}\!>C\!<\!\begin{matrix}CH(C_6H_5)\text{——}CH_2\\CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}\!>CO$.

Diäthylester $C_{26}H_{28}O_6 = (C_6H_5)_2C_6H_5(:O)(CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Benzal-acetessigsäure-äthylester (S. 731) durch Kondensation mit trocknem Natriumphenolat in wasserfreiem Äther (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 112) oder mit Urethannatrium in wasserfreiem Äther (R., PRIESTLEY, *Soc.* **95**, 452). — Prismen (aus Alkohol). F: 126—127°; leicht löslich in Äther, CS_2, Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (R., *Soc.* **95**, 112). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rötlichviolett; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen tiefrot (R., *Soc.* **95**, 112). — Wird durch konz. Salzsäure im Bombenrohr bei 120° zersetzt (R., *Soc.* **95**, 112). Verharzt beim Kochen mit Alkalien (R., *Soc.* **95**, 113). Gibt mit Brom in CS_2 x.x-Dibrom-[2.6-diphenyl-1-äthylon-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)]-diäthylester (s. u.) (R., *Soc.* **95**, 113). — $NaC_{26}H_{27}O_6$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (R., *Soc.* **95**, 113).

x.x-Dibrom-[2.6-diphenyl-1-äthylon-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)]-diäthylester $C_{26}H_{26}O_6Br_2 = (O:)_2C_{20}H_{16}Br_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.6-Diphenyl-1-äthylon-cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester in CS_2 mittels Brom (RUHEMANN, *Soc.* **95**, 113). — Prismen (aus Alkohol). F: 154—155°. Schwer löslich in Äther. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung violett.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen BOGERT, RITTER (*Proceedings of the National Academy of Sciences, Washington* **10**, 364; *C.* **1924** II, 2333; *Am. Soc.* **46** [1924], 2871) nach, daß die Diphenacylfumarsäure von KÜGEL konfigurativ der Fumarsäure entspricht.

[2]) So formuliert auf Grund der in Anm. 1 zitierten Abhandlungen von BOGERT, RITTER.

i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

1. β.η-Dioxo-δ.ε-[peri-naphthylen]-γ.ε-octadien-γ.ζ-dicarbonsäure, Bis-[acetyl-carboxy-methylen]-acenaphthen, Acenaphthenchinon-bis-[acetyl-carboxy-methid] $C_{20}H_{14}O_6 = C_{10}H_6<\begin{matrix}C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H\\ C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}$.

Diäthylester, Bis-[acetyl-carbäthoxy-methylen]-acenaphthen, Acenaphthenchinon-bis-[acetyl-carbäthoxy-methid] $C_{24}H_{22}O_6 = C_{10}H_6<\begin{matrix}C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ C:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Acetessigester und überschüssigem konz. wäßr. Ammoniak auf 1 Mol.-Gew. Acenaphthenchinon (Bd. VII, S. 744) (RECCHI, *G.* **32** II, 366). — Leicht zersetzliche Blättchen. F: 274—275°.

2. γ.ε-Dioxo-α.η-diphenyl-α.ζ-heptadien-δ.δ-dicarbonsäure, Dicinnamoylmalonsäure $C_{21}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO)_2C(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Dicinnamoylcyanessigsäure-äthylester $C_{23}H_{19}O_4N = (C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO)_2\cdot C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Cinnamoylcyanessigsäureäthylester (S. 873) aus Natriumcyanessigester und Zimtsäurechlorid (Bd. IX, S. 587) (HALLER, *C. r.* **107**, 106; *B.* **21** Ref., 645). — Nadeln. Unlöslich in Alkalien.

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6$.

1. Bis-[2-oxo-3-carboxy-hydrindyliden-(1)] bezw. **Bis-[2-oxy-1-carboxy-inden-(1)-yliden-(3)]** $C_{20}H_{12}O_6 = HO_2C\cdot HC<\begin{matrix}C_6H_4\\ CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\ CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot C<\begin{matrix}C_6H_4\\ C(OH)\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\ C(OH)\end{matrix}>C\cdot CO_2H$.

Dinitril, Bis-[2-oxo-3-cyan-hydrindyliden-(1)] bezw. Bis-[2-oxy-1-cyan-inden-(1)-yliden-(3)] $C_{20}H_{10}O_2N_2 = NC\cdot HC<\begin{matrix}C_6H_4\\ CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\ CO\end{matrix}>CH\cdot CN$ bezw. $NC\cdot C<\begin{matrix}C_6H_4\\ C(OH)\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\ C(OH)\end{matrix}>C\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Luftsauerstoff auf eine Lösung von 2-Imino-1-cyan-hydrinden (S. 730) in alkoh. Kalilauge bei 50° (MOORE, THORPE, *Soc.* **93**, 178). — Roter amorpher Niederschlag. Verkohlt beim Erhitzen größtenteils ohne zu schmelzen; sublimiert zum geringeren Teil. Unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. — $K_2C_{20}H_8O_2N_2$. Blaue Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

2. Dimere Indonylessigsäure $C_{22}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formeln. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt. — *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Iso-[γ-phenyl-itaconsäure] („Phenylaticonsäure"; Bd. IX, S. 900) bei höchstens — 5°, neben Indonylessigsäure (S. 742) und dem Lacton der [3-Oxy-hydrindon-(1)-yl-(2)]-essigsäure (Syst. No. 2480) (STOBBE, HORN, *B.* **41**, 3985). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 229°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer in Äther, Benzol, noch weniger in Wasser und den übrigen Solvenzien. Farblos löslich in kalter Sodalösung. Mit kalter 10%iger Natronlauge entsteht eine gelbe Lösung, die durch Wasser farblos, bei schwachem Erwärmen blauviolett, bei stärkerem Erhitzen braun wird. Dimere Indonylessigsäure löst sich in konz. Schwefelsäure farblos und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Löst sich in Acetylchlorid wenig und ohne Färbung.

[Structural formulas: $HO_2C\cdot CH_2\cdot C$ / CO / C_6H_4 / CH / HC / $C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / C_6H_4 / CO — oder — C_6H_4 / CO / $C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / HC / $C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ / HC / CO / C_6H_4]

1) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_6$.

1. Bis-[3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäure $C_{21}H_{12}O_6$ = $\left[OC\langle{}^{CH}_{C_6H_4}\rangle C\right]_2 C(CO_2H)_2$.

Mononitril, Diindonylcyanessigsäure $C_{21}H_{11}O_4N = (O:C_9H_5)_2C(CN)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zufügen von Natriumäthylat zu einer warmen alkoh. Lösung von 1-Brom-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) und Cyanessigester (SCHLOSSBERG, *B.* **33**, 2431). — Tiefgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 285° (Zers.). — $NaC_{21}H_{10}O_4N$. Orangeroter Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Dinitril, Diindonylmalonitril $C_{21}H_{10}O_2N_2 = (O:C_9H_5)_2C(CN)_2$. *B.* Durch Zufügen von Natriumäthylat zu einer alkoh. Lösung von 1-Brom-inden-(1)-on-(3) und Malonsäuredinitril (SCH., *B.* **33**, 2432). — Rotbraune Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 310° unter Zersetzung.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{23}H_{16}O_6$.

1. ***2-[x-Methyl-benzoyl]-4 oder 5-[2-carboxy-benzoyl]-benzoesäure*** $C_{23}H_{16}O_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt Benzophenontricarbonsäure-(2.3'.4') auf 215—220° und erwärmt die dabei entstehende Verbindung $C_{16}H_8O_6$ mit Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$; das Reaktionsprodukt wird mit Wasser zersetzt (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 108). — Rötlicher amorpher Niederschlag, der sich aus den meisten indifferenten Lösungsmitteln ölig abscheidet. Zersetzt sich bei 86°, ohne vorher zu schmelzen. — $Ag_2C_{23}H_{14}O_6$. Amorpher Niederschlag. — $BaC_{23}H_{14}O_6$. Krystallinischer Niederschlag (aus Wasser + Alkohol).

2. ***5-Methyl-2.4-dibenzoyl-isophthalsäure, 2.4-Dibenzoyl-uvitinsäure***[1]) $C_{23}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibenzoyl-mesitylensäure (S. 842) in Sodalösung durch Oxydation mit $KMnO_4$, neben etwas Dibenzoyl-trimesinsäure (MILLS, EASTERFIELD, *Soc.* **81**, 1319). Aus 2.4-Dibenzoyl-mesitylensäure (S. 842) in Sodalösung durch Oxydation mit $KMnO_4$, neben 4.6-Dibenzoyl-uvitinsäure (s. u.) und etwas Dibenzoyltrimesinsäure (M., E.). — Krystallinisches Pulver (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Fast unlöslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Äther und Eisessig, leicht in Alkohol.

3. ***5-Methyl-4.6-dibenzoyl-isophthalsäure, 4.6-Dibenzoyl-uvitinsäure***[1]) $C_{23}H_{16}O_6 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2.4-Dibenzoyl-mesitylensäure (S. 842) in Sodalösung durch Oxydation mit $KMnO_4$, neben 2.4-Dibenzoyl-uvitinsäure und etwas Dibenzoyl-trimesinsäure (M., E., *Soc.* **81**, 1320). — Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser (aus Eisessig). F: 262°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Eisessig, sehr wenig in Chloroform und Benzol.

Dimethylester $C_{25}H_{20}O_6 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Methyl-4.6-dibenzoyl-isophthalsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (M., E., *Soc.* **81**, 1320). — Nadeln. F: 252°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Ligroin, Äther und Alkohol. 100 ccm Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,03 g.

3. α.ε-Dioxo-α.γ.ε-triphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure, β-Phenyl-α.α'-dibenzoyl-glutarsäure, Benzal-bis-benzoylessigsäure[2]) bezw. desmotrope Formen $C_{25}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CH[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$.

Diäthylester[3])[4]) $C_{29}H_{28}O_6 = C_6H_5\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Man versetzt 10 g Benzoylessigsäureäthylester mit 3 g Benzaldehyd und 10—15 Tropfen Diäthylamin,

---

[1]) Bezifferung der Uvitinsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 864.

[2]) Die von BUCHNER, CURTIUS (*B.* **18**, 2376) als Benzal-bis-benzoylessigsäure vom Schmelzpunkt 130° beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von DIECKMANN (*B.* **43**, 1026, 1029) als Benzalphenylglycerinsäure (Syst. No. 2854) erkannt worden.

[3]) Die von BUCHNER, CURTIUS (*B.* **18**, 2375, 2376) als Benzalbisbenzoylessigsäure-dimethylester bezw. -diäthylester vom Schmelzpunkt 113° bezw. 103° beschriebenen Verbindungen sind nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von DIECKMANN (*B.* **43**, 1025, 1026, 1028) als Benzalphenylglycerinsäuremethylester bezw. -äthylester (Syst. No. 2854) erkannt worden.

[4]) Die von KNOEVENAGEL, H. SCHMIDT (*A.* **281**, 55) und BERTINI (*G.* **33** II, 148) als Modifikationen des Benzalbisbenzoylessigsäure-diäthylesters beschriebenen Verbindungen vom Schmelz-

läßt das in Alkohol gelöste Reaktionsgemisch 1 bis 2 Wochen in Eiswasser stehen und trennt das ausgeschiedene feste Produkt (Gemisch von Benzalbenzoylessigsäure-äthylester und Benzalbisbenzoylessigsäure-diäthylester) durch Krystallisation aus Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 720, 1372 Anm.). Man erhitzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzoylessigsäure-äthylester in $50^0/_0$igem Alkohol auf dem Wasserbade zum Sieden, gibt 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und einige Tropfen Piperidin hinzu, behandelt noch eine Stunde auf dem Wasserbade und läßt dann 3—4 Tage stehen; der nach dieser Zeit ausgeschiedene Benzalbenzoylessigsäure-äthylester wird abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit möglichst konz. Natronlauge behandelt; aus dem in Natronlauge unlöslichen Anteil wird dann durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin oder Benzol Benzal-bisbenzoylessigsäure-diäthylester abgeschieden (BERTINI, *G.* **33** II, 146, 148). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131° (R., *Soc.* **83**, 1372 Anm.), 132° (B.). Unlöslich in wäßr. Alkalien (R., *Soc.* **83**, 721). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ keine Färbung (R., *Soc.* **83**, 721).

[3-Nitro-benzal]-bis-benzoylessigsäure-diäthylester $C_{29}H_{27}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Man fügt einige Tropfen Diäthylamin zu einer konz. alkoh. Lösung von 1,5 g 3-Nitro-benzaldehyd und 5 g Benzoylessigsäureäthylester und läßt 2—3 Wochen stehen (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 722). — Prismen (aus Alkohol). F: 128—129°.

m) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-32}O_6$.

Dianhydro-bis-[1.3-diketo-hydrinden-carbonsäure-(4)] $C_{20}H_8O_6 =$
$$\begin{array}{l} HO_2C \cdot C_6H_3 - C - C - CO \\ \quad CO - C - C - C_6H_3 \cdot CO_2H \end{array}$$
(?). *B.* Aus den Natriumverbindungen des 1.3-Diketo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-mono- bezw. -diäthylesters (S. 906) durch Ansäuern ihrer Lösungen mit Schwefelsäure und Kochen (EPHRAIM, *B.* **31**, 2088). — Grüne Flocken. Löslich in Alkali mit brauner, in Eisessig und Alkohol mit grüner Farbe. — $Ag_2C_{20}H_6O_6$.

n) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-44}O_6$.

α.ζ-Dioxo-α.ζ-diphenyl-γ.δ-diphenylen-β.δ-hexadien-β.ε-dicarbonsäure, β.β'-Diphenylen-α.α'-dibenzoyl-muconsäure, Phenanthrenchinon-bis-[benzoyl-carboxy-methid] $C_{32}H_{20}O_6 =$
$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C{:}C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H \\ C_6H_4 \cdot C{:}C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H \end{array}.$$

Diäthylester, Phenanthrenchinon-bis-[benzoyl-carbäthoxy-methid] $C_{36}H_{28}O_6 =$
$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C{:}C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_6H_4 \cdot C{:}C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}.$$
B. Bei 100-stdg. Erhitzen von 10 g Phenanthrenchinon mit 12 g Benzoylessigester, 40 ccm Essigsäureanhydrid und 16 Tropfen konz. Schwefelsäure auf 50° (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 713). — Platten (aus Benzol). Schmilzt gegen 170—174° und wird bei weiterem Erhitzen wieder fest unter Übergang in eine isomere Verbindung (s. u).

Verbindung $C_{36}H_{28}O_6$ (Isodiphenylendibenzoylmuconsäurediäthylester
$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C \cdot C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C_6H_4 \cdot C \cdot C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$$
?). *B.* Aus Phenanthrenchinon-bis-[benzoyl-carbäthoxy-methid] (s. o.) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 714). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 223,5°.

---

punkt 95° bezw. 93—94° dürften auf Grund der Arbeiten von VORLÄNDER (*B.* **33**, 3185) und RUHEMANN (*Soc.* **83**, 717) als Gemische von Benzalbenzoylessigsäure-äthylester (S. 777) und Benzalbisbenzoylessigsäure-diäthylester (S. 922) anzusprechen sein. Beilstein-Redaktion.

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_7$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_8H_8O_7$.

1. ***Cyclopentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)*** $C_8H_8O_7$ = $HO_2C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH\cdot CO_2H}{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$.

Triäthylester $C_{14}H_{20}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$ [1]). *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und Citraconsäurediäthylester in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (MICHAEL, *B.* **33**, 3757). — Flüssig. Kp_{17}: 213—214° (korr.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 599).

2. ***1-Methyl-cyclobutanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)*** $C_8H_8O_7$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2H)}{CH(CO_2H)}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{20}O_7 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CO_2\cdot C_2H_5)}{CH(CO_2\cdot C_2H_5)}>C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Als solcher wurde früher der unter No. 1 behandelte Cyclopentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester aufgefaßt.

2. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{10}O_7$.

1. ***1-Methyl-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)*** $C_9H_{10}O_7$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C\cdot HC\cdot CO}{HO_2C\cdot HC\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{15}H_{22}O_7 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CO}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und Citraconsäurediäthylester in Alkohol (MICHAEL, *B.* **33**, 3756; **36**, 763; SVOBODA, *M.* **23**, 849). — Farbloses, fast geruchloses, bitterschmeckendes Öl. Kp_{15}: 198—200° (S.); Kp_{20}: 207—208° (korr.) (M.). — Reagiert im geschlossenen Rohr mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt (S.). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 3-Methyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1) (S. 605) (M.; S.).

2. ***1.2-Dimethyl-cyclobutanon-(4)-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_9H_{10}O_7$ = $HO_2C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(CO_2H)}{CO}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{15}H_{22}O_7 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)}{CO}>C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Als solcher wurde früher der unter No. 1 behandelte 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester aufgefaßt.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_7$.

1. ***1-Äthyl-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)*** $C_{10}H_{12}O_7$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C\cdot HC\cdot CO}{HO_2C\cdot HC\cdot CH_2}>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{16}H_{24}O_7 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CO}{C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH_2}>C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Aus Natrium-äthylmalonsäurediäthylester und Citraconsäurediäthylester in Alkohol (MICHAEL, *B.* **33**, 3751). — Öl. Kp_{13}: 204—205° (korr.). Etwas löslich in Wasser. Löslich in kalten Alkalien und Soda. — Liefert öliges Oxim, Phenylhydrazon und Semicarbazon. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen zwei stereoisomere 3-Äthyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäuren-(1) (S. 610).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HOPE, *Soc.* **101**, 892.

2. ***1-Methyl-2-äthyl-cyclobutanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)*** $C_{10}H_{12}O_7$ = $OC<\substack{C(C_2H_5)(CO_2H)\\CH(CO_2H)}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{16}H_{24}O_7 = OC<\substack{C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)\\CH(CO_2\cdot C_2H_5)}>C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Als solcher wurde früher der unter No. 1 behandelte 1-Äthyl-cyclopentanon-(2)-tricarbonsäure-(1.3.4)-triäthylester aufgefaßt.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

1. Cyclopentantrion-(2.4.5)-dicarbonsäure-(1.3) $C_7H_4O_7$ = $HO_2C\cdot HC\cdot CO$ / $OC\cdot CO$ $>CH\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{11}H_{12}O_7 = (O:)_3C_5H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 4 g Acetondicarbonsäurediäthylester (Bd. III, S. 791) und 2,5 g Diäthyloxalat in Natriumäthylat (15 g absol. Alkohol und 1 g Natrium) (RIMINI, *G.* **26** II, 375). — Nadeln (aus Essigester). Fängt bei 140° an, sich zu zersetzen. — Hydroxylamin erzeugt eine Verbindung $C_9H_{13}O_9N$, die unlöslich in Alkohol und Äther, aber sehr leicht löslich in Wasser ist.

2. Cyclohexantrion-(2.4.6)-dicarbonsäure-(1.3), 2.4.6-Triketo-hexahydro-isophthalsäure $C_8H_6O_7 = OC<\substack{CH(CO_2H)\cdot CO\\CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CO_2H$.

Trioxim des Diäthylesters $C_{12}H_{17}O_7N_3$ = $HO\cdot N:C<\substack{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\\CH_2 \text{———} C(:N\cdot OH)}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu BALLY, *B.* **21**, 1768; MOORE, *Soc.* **85**, 165.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_7$.

1. ***2-Äthylon-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4) (?)*** $C_{10}H_{10}O_7$ = $HO_2C\cdot HC<\substack{CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\\CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 2 g Oxydehydracetsäure $C_8H_8O_5$ (Syst. No. 2620) mit 15 ccm konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 50—56°, neben dem Körper $C_{10}H_8O_6$ (s. bei Oxydehydracetsäure) und 2.5-Diäthylon-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4) (?) $C_{12}H_{12}O_8$ (S. 934); man filtriert von den ausgeschiedenen Verbindungen $C_{12}H_{12}O_8$ und $C_{10}H_8O_6$ ab und schüttelt das Filtrat mit $CHCl_3$ (FEIST, *B.* **25**, 327). Aus 2.5-Diäthylon-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4) (?) beim Kochen mit konz. Salzsäure (F., *B.* **25**, 333). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 145°. Sublimiert zum Teil unzersetzt in Nadeln. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. — Liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{24}H_{22}O_7N_4$ oder $C_{24}H_{24}O_7N_4$ (hellgelbe Nädelchen; F: 207—207,5°).

2. ***Cyclohexen-(3)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2)*** $C_{10}H_{10}O_7$ = $H_2C<\substack{CH:C(CO_2H)\\CO\cdot CH(CO_2H)}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder ***Cyclohexen-(6)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.5)-essigsäure-(2)*** . $C_{10}H_{10}O_7$ = $HO_2C\cdot HC<\substack{CO \text{———} CH_2\\CH:C(CO_2H)}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ [1]).

Cyclohexen-(3)-on-(6)-[dicarbonsäure-(1.3)-monoäthylester]-essigsäure-(2) oder Cyclohexen-(6)-on-(4)-[dicarbonsäure-(1.5)-monoäthylester]-essigsäure-(2) $C_{12}H_{14}O_7 = O:C_6H_5(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem entsprechenden Tri- bezw. Diäthylester durch 10 Minuten langes Kochen mit der 30-fachen Menge 10%iger Kalilauge (v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER, *B.* **37**, 2119). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 154° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung.

Cyclohexen-(3)-on-(6)-[dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester]-essigsäure-(2) oder Cyclohexen-(6)-on-(4)-[dicarbonsäure-(1.5)-diäthylester]-essigsäure-(2) $C_{14}H_{18}O_7$ = $O:C_6H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim vorsichtigen Lösen des Triäthylesters in kaltem

[1]) Vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von CURTIS, KENNER, *Soc.* **105**, 285.

alkoh. Kali (v. P., B., O., *B.* **37**, 2118). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 112—113°. Sehr leicht löslich in fast allen organischen Solvenzien. Sehr leicht löslich in Alkalien und Natriumdicarbonatlösung. Gibt mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung.

Cyclohexen-(3)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2)-triäthylester oder **Cyclohexen-(6)-on-(4)-dicarbonsäure-(1.5)-essigsäure-(2)-triäthylester** $C_{16}H_{22}O_7$ = $O:C_6H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester der 4-Oxy-isophthalsäure (S. 504) durch Kondensation des Glutaconsäurediäthylesters mit Natriumäthylat in absol.-äther. Suspension (v. P., B., O., *B.* **37**, 2117). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 82°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda. Gibt mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung. — Wird durch Brom in Chloroformlösung zu dem Triäthylester einer Oxy-dicarboxy-phenyl-essigsäure (S. 581) oxydiert.

3. *5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)*

$$C_{10}H_{10}O_7 = (CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CO\\ |\qquad\quad |\\ C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$$

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(2)[1] $C_{12}H_{14}O_7 = O:C_5H(CH_3)_2(CO_2H)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kali, neben 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (S. 852) (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 779). — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 153—155°. Zersetzt sich bei 165°. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid blauviolette Färbung. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit verd. Schwefelsäure CO_2 ab.

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylester-(1.2) $C_{14}H_{18}O_7 = O:C_5H(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht aus der Natriumverbindung des 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters (s. u.) durch kalte methylalkoholische Kalilauge; man zersetzt das Dikaliumsalz mit verd. Säure (P., TH., *Soc.* **79**, 777). — Prismen (aus Alkohol). F: 75°. Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in $NaCO_3$. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid Purpurfärbung. — Beim Erhitzen unter 30 mm Druck entsteht unter CO_2-Abspaltung 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (S. 852). — $K_2C_{14}H_{16}O_7$. Kanariengelbe Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester $C_{16}H_{22}O_7 = O:C_5H(CH_3)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)-tetraäthylester (Bd. IX, S. 996) bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat oder von Natrium in Xylol (P., TH., *Soc.* **79**, 768). — *Darst.* Man mischt 2 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit einer alkoh. Lösung von 4 At.-Gew. Natrium, fügt allmählich 1 Mol.-Gew. α.α'-Dibrom-β.β-dimethyl-glutarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 685) hinzu, erhitzt 12 Stdn. auf dem Wasserbad, destilliert den Alkohol ab und gibt Wasser hinzu; hierbei scheidet sich das Natriumsalz als gelber Niederschlag aus (P., TH., *Soc.* **79**, 776). — Das Natriumsalz gibt bei der Zerlegung mit Säuren ein Öl (freien Triäthylester?), das mit kaltem methylalkoholischem Kali das Dikaliumsalz des 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylesters-(1.2) (s. o.) liefert (P., TH., *Soc.* **79**, 738). — $NaC_{16}H_{21}O_7$. Gelbe Platten (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser. Die Lösung in Methylalkohol gibt mit $FeCl_3$ rote Färbung. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (S. 632). Gibt mit kaltem methylalkoholischem Kali das Dikaliumsalz des 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-diäthylesters-(1.2) (s. o.). Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-äthylester-(2) (s. o.) und 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (S. 852). Bildet mit Methyljodid in alkoh. Lösung 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (S. 927).

4. 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)

$$C_{11}H_{12}O_7 = (CH_3)_2C\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CO\\ |\qquad\quad |\\ C(CO_2H)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$$

B. Das Trikaliumsalz entsteht bei der Einw. von kaltem methylalkoholischem Kali auf den 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylester (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 786). — $K_3C_{11}H_9O_7$. Krystalle. Gibt beim Ansäuern seiner wäßr. Lösung unter Abspaltung von CO_2 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-dicarbonsäure-(1.2) (S. 853).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von TOIVONEN, *C.* **1923** I, 1356.

Triäthylester $C_{17}H_{24}O_7 = O:C_5(CH_3)_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4)-triäthylesters (S. 926) durch Kochen mit Methyljodid in alkoh. Lösung (P., TH., *Soc.* **79**, 786). — Öl. Kp_{20}: 219°. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Durch kaltes methylalkoholisches Kali entsteht das Trikaliumsalz der 2.5.5-Trimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-tricarbonsäure-(1.2.4) (S. 926). Durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern wird das bei 237° schmelzende Lacton $\underset{O\text{———————}CO}{HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2}$ (Syst. No. 2621) erhalten.

5. 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-tricarbonsäure-(2.2.6) bezw. **2.2.6-Trimethyl-cyclohexadien-(3.5)-ol-(4)-tricarbonsäure-(1.1.3)** $C_{12}H_{14}O_7$ $= OC\langle{}^{CH\text{===}C(CH_3)}_{CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$ bezw. $HO \cdot C\langle{}^{CH\text{===}C(CH_3)}_{C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2}\rangle C\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$.

Äthylester-dinitril, 1.1.3-Trimethyl-2.6-dicyan-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester bezw. **2.2.6-Trimethyl-1.3-dicyan-cyclohexadien-(3.5)-ol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester** $C_{14}H_{16}O_3N_2 = OC\langle{}^{CH\text{===}C(CH_3)}_{CH(CN) \cdot C(CH_3)_2}\rangle C\langle{}^{CO_2 \cdot C_2H_5}_{CN}$ bezw. $HO \cdot C\langle{}^{CH\text{===}C(CH_3)}_{C(CN) \cdot C(CH_3)_2}\rangle C\langle{}^{CO_2 \cdot C_2H_5}_{CN}$. *B.* Aus Natriumcyanessigester und Aceton in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (GARDNER, HAWORTH, *Soc.* **95**, 1958). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 135°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Wasser und Petroläther; leicht löslich in Sodalösung mit gelber Farbe. Die gelbe Lösung in Soda wird durch $KMnO_4$ sofort entfärbt. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine Grünfärbung.

6. Oxo-tricarbonsäure $C_{25}H_{40}O_7 = O:C_{22}H_{37}(CO_2H)_3$ s. unter den Umwandlungsprodukten des Cholesterins, Syst. No. 4729c.

7. Oxo-tricarbonsäure $C_{26}H_{42}O_7 = O:C_{23}H_{39}(CO_2H)_3$ s. unter den Umwandlungsprodukten des Cholesterins, Syst. No. 4729c.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_7$.

1. 2.6-Dicarboxy-benzoylameisensäure, 2.6-Dicarboxy-phenylglyoxylsäure, Phenylglyoxylsäure-dicarbonsäure-(2.6) $C_{10}H_6O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 10 Tle. Naphthalsäureanhydrid (Syst. No. 2482) in einer Lösung von 4 Tln. NaOH in 40 Tln. Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade und gibt eine ziemlich konzentrierte siedende Lösung von 48 Tln. $KMnO_4$ in Wasser hinzu (GRAEBE, BOSSEL, *A.* **290**, 207). — Säulen oder Tafeln (aus Wasser) mit $2H_2O$. Wird bei 100—110° wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 238° (korr.) unter Zersetzung. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 8,37 Tle.; sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, weniger in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen auf 250° in Wasser, CO_2, CO, Hemimellitsäureanhydrid (Syst. No. 2620), Benzaldehyd-dicarbonsäure-(2.6) (S. 859) und deren Anhydroverbindung $C_9H_4O_4$ (S. 860). Liefert mit $KMnO_4$-Lösung Hemimellitsäure (Bd. IX, S. 976). Wird von Jodwasserstoffsäure + rotem Phosphor bei 160° zu 2-Methyl-isophthalsäure (Bd. IX, S. 862) reduziert. — $K_3C_{10}H_3O_7$ (bei 130°). Blättchen (aus Wasser). — $Ag_3C_{10}H_3O_7$. Schwer löslich in Wasser. — $Ca_3(C_{10}H_3O_7)_2 + 4H_2O$. — $Ba_3(C_{10}H_3O_7)_2 + 4H_2O$. Krystalle.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $CO \cdot CO_2H$, CO_2H)

2.6-Dicarbomethoxy-benzoylameisensäure $C_{12}H_{10}O_7 = HO_2C \cdot CO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylglyoxylsäure-dicarbonsäure-(2.6), Methylalkohol und Chlorwasserstoff (GRAEBE, BOSSEL, *A.* **290**, 210). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 154—156°. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

2.6-Dicarbomethoxy-benzoylameisensäure-methylester $C_{13}H_{12}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Phenylglyoxylsäure-dicarbonsäure-(2.6) und CH_3I (G., B., *A.* **290**, 210). — Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 168°.

3-Brom-phenylglyoxylsäure-dicarbonsäure-(2.6) $C_{10}H_5O_7Br = HO_2C \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CO_2H)_2$. *B.* Man löst 1 Tl. [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2482) in verd. Natronlauge und gibt zur siedend heißen Lösung 5 Tle. Permanganat, gelöst in heißem Wasser (GRAEBE, GUINSBOURG, *A.* **327**, 90). — Krystalle. F: 192°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser.

2. 2-Carboxy-benzoylmalonsäure, Benzoylmalonsäure-o-carbonsäure, Acetophenon-2.ω.ω-tricarbonsäure $C_{11}H_8O_7 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Benzoylcyanessigsäureäthylester-o-carbonsäure $C_{13}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren, bei der Einw. von Natriumcyanessigsäureäthylester auf Phthalylchlorid in siedendem Äther oder siedendem Benzol erhältlichen Phthalylcyanessigsäureäthylestern $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C{=}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}{CO}>O$ (?) (Syst. No. 2621) bei mehrwöchigem Stehen mit Sodalösung (MÜLLER, *A. ch.* [7] **1**, 487). — Tafeln (aus Äther). F: 121—122°. — Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser in Phthalsäure und Cyanessigester. — $Ag_2C_{13}H_9O_5N$. Niederschlag.

Benzoylcyanessigsäureäthylester-o-carbonsäuremethylester $C_{14}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren Phthalylcyanessigsäureäthylestern beim Eintragen in Natriummethylatlösung (M., *A. ch.* [7] **1**, 491). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 64—65°. — Zerfällt beim Kochen mit viel Wasser in CO_2, Methylalkohol, Äthylalkohol und ω-Cyan-acetophenon-carbonsäure-(2) (S. 863). — Das Natriumsalz liefert mit $FeCl_3$ einen roten, in Äther löslichen Niederschlag. — $AgC_{14}H_{12}O_5N$. Niederschlag.

Benzoylcyanessigsäureäthylester-o-carbonsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren Phthalylcyanessigsäureäthylestern beim Eintragen in Natriumäthylatlösung (M., *A. ch.* [7] **1**, 494). — Dickes Öl. — $AgC_{15}H_{14}O_5N$. Amorpher Niederschlag.

Benzoylcyanessigsäureäthylester-o-carbonsäurepropylester $C_{16}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren Phthalylcyanessigsäureäthylestern beim Eintragen in eine Lösung von Natrium in Propylalkohol (M., *A. ch.* [7] **1**, 495). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 69—70°. — $AgC_{16}H_{16}O_5N$.

Benzoylcyanessigsäureäthylester-o-carbonsäurebenzylester $C_{20}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren Phthalylcyanessigsäureäthylestern beim Eintragen in eine Lösung von Natrium in Benzylalkohol (M., *A. ch.* [7] **1**, 496). — Krystallinisch. F: 74°.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{12}O_7$.

1. ***δ-Oxo-δ-phenyl-butan-α.β.γ-tricarbonsäure, α-Benzoyl-tricarballylsäure*** $C_{13}H_{12}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{19}H_{24}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Fumarsäurediäthylester und Natriumbenzoylessigester (RUHEMANN, BROWNING, *Soc.* **73**, 728). Beim Eintragen von 22 g Chlorbernsteinsäureester in die mit 20 g Benzoylessigester versetzte Lösung von 2,4 g Natrium in 30 g absol. Alkohol; man erwärmt $^1/_2$ Stde. auf 100° (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 312). — Grün fluorescierendes Öl. Kp_{10}: 244—245° (R., B.). Kp_{16}: 250°; D_4^{20}: 1,14557 (E.). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Phenacylbernsteinsäure (S. 868) (E.).

2. ***β-Benzoyl-tricarballylsäure*** $C_{13}H_{12}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2H)(CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{19}H_{24}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen von 18 g Bromessigester in die mit 30 g Benzoylbernsteinsäureester versetzte Lösung von 2,5 g Natrium in 30 g absol. Alkohol; man kocht $^1/_2$ Stde. (EMERY, *J. pr.* [2] **53**, 313). — Hellgelbes Öl. Kp_{14}: 225°. D_4^{20}: 1,14783. — Bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht β-Benzoyl-glutarsäure (S. 868).

3. ***β-[2-Carboxy-benzoyl]-glutarsäure*** $C_{13}H_{12}O_7 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Man löst die Anhydroverbindung $C_{13}H_{10}O_6$ (S. 929) in warmer verd. Natronlauge und fällt mit Salzsäure (FITTIG, GOTTSCHE, *A.* **314**, 77). — Nädelchen (aus Äther). Verliert beim Erhitzen Wasser und zeigt dann den Schmelzpunkt 208° der Anhydroverbindung $C_{13}H_{10}O_6$. Leicht löslich in Aceton, ziemlich in Äther, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Beim Kochen mit Wasser wird ein Teil der Säure in die Anhydroverbindung $C_{13}H_{10}O_6$ verwandelt; diese Umwandlung erreicht ihr Ende, wenn auf 100 Tle. Säure 18,11 Tle. Anhydroverbindung vorhanden sind; derselbe Gleichgewichtszustand tritt beim Kochen der Anhydroverbindung mit Wasser ein. — $Ag_3C_{13}H_9O_7$. — $Ca_3(C_{13}H_9O_7)_2 + 5H_2O$. — $Ba_3(C_{13}H_9O_7)_2 + 9H_2O$.

Anhydroverbindung $C_{13}H_{10}O_6$, wahrscheinlich von nebenstehender Formel (Dilacton der β-[α.α-Dioxy-2-carboxy-benzyl]-glutarsäure). *B.* Beim Erhitzen von 3 Tln. Tricarballylsäure, 3 Tln. Phthalsäureanhydrid und 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat auf 240° (F., G., *A.* **314**, 76). — Nadeln (aus Chloroform). F: 208°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich in siedendem Wasser, sehr wenig in Äther, unlöslich in CS_2 und Ligroin.

$H_2C \cdot CO \cdot O$
HC——$C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$
$H_2C \cdot CO \cdot O$

4. ***Äthyl-[2-carboxy-benzoyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{12}O_7 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Das Trikaliumsalz entsteht beim Verseifen der Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C(O \cdot C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ CO\end{matrix}>O$ (?) (Syst. No. 2626) durch $10^0/_0$ige alkoh. Kalilauge in der Kälte (WISLICENUS, *A.* **242**, 53). — Die freie Säure ist äußerst unbeständig und zerfällt beim Freiwerden sofort in Phthalsäure und Äthylmalonsäure. — $K_3C_{13}H_9O_7$ (bei 100°). Sehr zerfließliche Blättchen (aus Wasser durch Alkohol). — $Ag_3C_{13}H_9O_7$. Amorpher Niederschlag.

5. ***Dimethyl-[2.4-dicarboxy-phenyl]-brenztraubensäure, Jonegenontricarbonsäure*** $C_{13}H_{12}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von Jonen (Bd. V, S. 506) mit alkal. Permanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2697). — Krystallkörner (aus Wasser). Enthält 2 Mol. H_2O. Schmilzt, schnell erhitzt, bei 140—145°. Wird bei 150° wieder fest, sintert zwischen 199—201° und schmilzt dann gegen 207—208°. Äußerst löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in $CHCl_3$, Ligroin und Benzol. — Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäuregemisch zu Joniregentricarbonsäure (Bd. IX, S. 983) oxydiert. — $Ag_3C_{13}H_9O_7$. Niederschlag.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ und HO_2C)

6. ***Benzol-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(4)-oxalsäure-(3), Iregenontricarbonsäure, Irigenontricarbonsäure*** $C_{13}H_{12}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation einer alkal. Lösung von „Trioxydehydroiren" (Formel: CH_3-Benzolring mit $C(CH_3)_2$——CO und $CH(CH_2 \cdot OH)$—O) (Syst. No. 2510) oder Iregenondicarbonsäure (S. 872) mit $KMnO_4$ (TIEMANN, KRÜGER, *B.* **26**, 2685). — Wasserhaltige Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 110° und schmilzt dann bei 227° unter Zerfall in Joniregentricarbonsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_5$ (Syst. No. 2620), CO und H_2O. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $CO \cdot CO_2H$ und $C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$)

Trimethylester $C_{16}H_{18}O_7 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CO \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Iregenontricarbonsäure (s. o.) und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (T., K., *B.* **26**, 2685). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 127—128°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

4. δ-Oxo-β-phenyl-pentan-α.α.γ-tricarbonsäure, Benzal-malonsäure-acetessigsäure $C_{14}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Benzal-malonsäure-acetessigsäure-triäthylester (Malonsäurediäthylester-Benzalacetessigsäureäthylester) $C_{20}H_{26}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzalacetessigester (S. 731) und 1 Mol.-Gew. Malonsäureester mit wenig Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2339). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Wasser, unlöslich in CS_2 und Ligroin. — Geht mit alkoh. Kalilauge in 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (S. **907**) über. Chlorwasserstoff erzeugt eine Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{12}H_{14}O_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Benzalmalonsäure-acetessigsäuretriäthylester, suspendiert in Alkohol unter Kühlung (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2341). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85—86°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge.

Benzal-cyanacetamid-acetessigsäuremethylester $C_{15}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzaldehyd, Acetessigsäure-methylester, Cyanessigsäure-methyl- oder -äthylester und NH_3 (GUARESCHI, *C.* **1907** I, **333**). — Krystalle. F: 234—235°.

Benzal-cyanacetamid-acetessigsäureäthylester $C_{16}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. Acetessigester, 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure-methyl- oder -äthylester und 3 Mol.-Gew. NH_3, neben 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-5-cyan-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3363) (GUARESCHI, *C.* **1907** I, 333). — Nadeln (aus Wasser). F: 225—226°. Fast unlöslich in kaltem, etwas mehr löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem, mehr löslich in warmem konz. Alkohol, unlöslich in Äther. Löslich in warmen Alkalien unter Entwicklung von NH_3. — Liefert mit HCl β-Phenyl-α-acetyl-γ-cyan-buttersäure-äthylester (S. 871).

5. **ζ-Oxo-δ-phenyl-heptan-$\gamma.\gamma.\varepsilon$-tricarbonsäure, Benzal-[äthylmalonsäure]-acetessigsäure** $C_{16}H_{18}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Triäthylester (Äthylmalonsäurediäthylester-Benzalacetessigsäureäthylester) $C_{22}H_{30}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Äthylmalonsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Benzalacetessigsäureäthylester und etwas Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2342). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Fast unlöslich in Ligroin, löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig; löslich in Alkalien.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_7$.

1. ***δ-Oxo-δ-phenyl-β-butylen-$\alpha.\beta.\gamma$-tricarbonsäure, Benzoyl-aconitsäure*** $C_{13}H_{10}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{19}H_{22}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 804. — *B.* Durch Einw. von 3,4 g Natriumäthylat auf ein Gemisch von 9,6 g Benzoylessigester und 8,5 g Acetylendicarbonsäureester in Äther (R., CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 785). Durch Einw. von Chlorfumarsäureester auf Natriumbenzoylessigester (R., WOLF, *Soc.* **69**, 1384). — Gelbes, grün fluorescierendes Öl. Kp_{11}: 236—237° (R., C.). — Liefert mit alkoh. Ammoniak ein Monamid (s. u.) (R., C.; R., ST.), mit wäßr. Ammoniak ein Diamid (s. u.) (R., W.). Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in CO_2, Alkohol und α-Phenacyl-äpfelsäure (S. 1022) (R., W.). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin (R., W.).

Diäthylester-amid $C_{17}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Triäthylester (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **75**, 785; vgl. R., STAPLETON, *Soc.* **77**, 805). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137°.

Äthylester-diamid $C_{15}H_{16}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot NH_2)_2$ (vgl. RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 805). — *B.* Bei 3-tägigem Stehen des Triäthylesters (s. o.) mit konz. Ammoniak (R., WOLF, *Soc.* **69**, 1385). — Nadeln (aus Wasser). F: 185—186° (R., W.).

2. ***β-Oxo-δ-phenyl-γ-butylen-$\alpha.\alpha.\gamma$-tricarbonsäure*** $C_{13}H_{10}O_7 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-dinitril, γ-Benzal-$\alpha.\gamma$-dicyan-acetessigsäure-äthylester $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus $\alpha.\gamma$-Dicyan-acetessigester (Bd. III, S. 852) und Benzaldehyd in alkoh. Kali oder in Gegenwart von Piperidin (BENARY, *B.* **41**, 2404). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Essigester). Schmilzt bei 145—146° unter vorhergehendem Sintern. Schwer löslich in Wasser, Äther, Alkohol, leichter in Essigester und Chloroform. Löst sich in Sodalösung. Wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt. — Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge Benzaldehyd ab.

2. Triketosantonsäure $C_{15}H_{14}O_7$ =

```
      CH3                                                    CH3
       |                                                      |
OC—C—CH—CO—CO                                      OC—C—CH—CO—C·OH
 |   |   |                                 bezw.    |   |   |      ||
OC—C—CH—CO—CH·CH(CH3)·CO2H                         OC—C—CH—CO—C·CH(CH3)·CO2H.
       |                                                      |
      CH3                                                    CH3
```

Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 219. — *B.* Bei tropfenweisem Eintragen einer Lösung von 12 ccm Brom in 12 ccm Chloroform in eine mit 3—4 ccm Wasser angefeuchtete

Lösung von 10 g Santonsäure (S. 804) in 50 ccm Chloroform bei 0° (F., *G.* **29** II, 252). — Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 234° (Zers.). Schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leicht in Alkohol, siedendem Wasser und Essigester. $[\alpha]_D^{14}$: — 458,7° (0,6356 g in 25 ccm Alkohol). Die wäßr. Lösung der Säure ist stark gelb gefärbt. — Beim Erwärmen der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Triketosantonsäure mit 10 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin am Rückflußkühler entsteht ein Dioxim der Triketosantonsäure (s. u.); erhitzt man aber eine Lösung der Säure in 80%igem Alkohol mit einem Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin 10 Stdn. am Rückflußkühler, so erhält man das Dioximanhydrid

$O\Big\langle\begin{smallmatrix}N:C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CO\cdot CO \\ N:C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4602). — $BaC_{15}H_{12}O_7 + 2H_2O$. Goldgelbe Krystalle. Sehwer löslich in Wasser; verliert das Krystallwasser bei 130°.

Dioxim $C_{15}H_{16}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. F., *G.* **29 II**, 222. — *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Triketosantonsäure mit 10 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin am Rückflußkühler (F., *G.* **29** II, 255). — Strohgelbe harte Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

$$\begin{matrix} & & CH_3 & & & & \\ HO\cdot N:C & \diagup & C & \diagdown CH & \diagup CO \diagdown & CO & \\ HO\cdot N:C & \diagdown & C & \diagup CH & \diagdown CO \diagup & CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H & \\ & & CH_3 & & & & \end{matrix}$$

Äthylester $C_{17}H_{18}O_7 = (CH_3)_2C_{10}H_3O_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung der Triketosantonsäure mit Chlorwasserstoff (F., *G.* **29** II, 254). — Blaßgelbe Nadeln (aus Essigester durch Ligroin). F: 157—158°. Leicht löslich in Essigester und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser mit gelber Farbe; löslich in Alkalicarbonaten. $[\alpha]_D$: — 394,1° (0,2889 g in 25 ccm Alkohol).

e) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_7$.

β-Oxo-ζ-phenyl-γ.ε-hexadien-α.α.γ-tricarbonsäure $C_{15}H_{12}O_7 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-dinitril, γ-Cinnamal-α.γ-dicyan-acetessigsäure-äthylester $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem α.γ-Dicyanacetessigester (Bd. III, S. 852) und Zimtaldehyd in Gegenwart von Piperidin (BENARY, *B.* **41**, 2404). — Orangefarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 159—160° nach vorhergehendem Sintern. Sehr leicht löslich in Essigester, Benzol, schwer in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_7$.

Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_8O_7$.

1. *α'-Oxo-α-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-bernsteinsäure, 4-[Carboxy-oxalylsäure-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-oxalessigsäure-(4)* bezw. *2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[carboxy-oxalylsäure-methid]-(4)* $C_{14}H_8O_7 = C_6H_4\Big\langle\begin{smallmatrix}C[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H]:CH \\ CO\text{———————}CO\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4\Big\langle\begin{smallmatrix}C[:C(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H]\cdot CH \\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{smallmatrix}$.

3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxalessigsäure-(4)-diäthylester $C_{18}H_{15}O_7Cl = C_6H_4\Big\langle\begin{smallmatrix}C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5]:CCl \\ CO\text{———————}CO\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4\Big\langle\begin{smallmatrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CCl \\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{smallmatrix}$ s. S. 1044.

2. *α'-Oxo-α-[1.4-dioxo-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-bernsteinsäure, 2-[Carboxy-oxalylsäure-methyl]-naphthochinon-(1.4), Naphthochinon-(1.4)-oxalessigsäure-(2)* $C_{14}H_8O_7 = C_6H_4\Big\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H \\ CO\cdot CH\end{smallmatrix}$.

3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-oxalessigsäure-(2)-diäthylester $C_{18}H_{15}O_7Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{CO\cdot CCl}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit Natriumoxalessigester in Alkohol (MICHEL, *B.* **33**, 2407). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 117—118°. Gibt mit Natriumalkoholat eine fuchsinrote Lösung. — Spaltet beim Erhitzen CO ab.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_7$.

1. 4.5-Phthalyl-cyclopenten-(4)-on-(2)-dicarbonsäure-(1.3), Naphthhydrindonchinondicarbonsäure $C_{15}H_8O_7 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C\cdot CH(CO_2H)}{CO\cdot C\cdot CH(CO_2H)}>CO$.

Diäthylester $C_{19}H_{16}O_7 = (O:)_3C_{13}H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zufügen von Natriumäthylat zur heißen alkoh. Lösung des Naphthochinon-(1.4)-dimalonsäure-(2.3)-tetraäthylesters (S. 942), bis die Flüssigkeit grün gefärbt erscheint, sofortiges Abkühlen und Fällen mit verd. Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* **33**, 577). — Dunkelgrüne violettschimmernde Nadeln (aus Alkohol).

2. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{10}O_7$.

1. ***a-Oxo-diphenylmethan-tricarbonsäure-(2.4.5). 5-Benzoyl-trimellitsäure***[1], ***Benzophenon-tricarbonsäure-(2.4.5)*** $C_{16}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 456) durch eine konz. $KMnO_4$-Lösung bei 100° oder durch Salpetersäure (D: 1,1) im Druckrohr bei 200°, neben einer Methyl-benzophenon-dicarbonsäure (S. 885) (ELBS, *J. pr.* [2] **35**, 493). — $BaC_{16}H_8O_7$.

2. ***a-Oxo-diphenylmethan-tricarbonsäure-(2.3'.4'), Benzophenon-tricarbonsäure-(2.3'.4')*** $C_{16}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation der 3.4-Dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (S. 768) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (LIMPRICHT, MARTENS, *A.* **312**, 104). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol + Wasser). F: 189°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und CS_2, löslich in etwa 20 Tln. siedendem Wasser. — Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 215—220° unter Abgabe von Wasser in die Verbindung $C_{16}H_8O_6$ (s. u.) über. — $(NH_4)_3C_{16}H_7O_7$. Feste, an der Luft zerfließende Masse. — $Ag_3C_{16}H_7O_7 + H_2O$. Niederschlag. Löslich in viel heißem Wasser. — $Ba_3(C_{16}H_7O_7)_2 + 8\ H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. Fällbar durch Alkohol.

Verbindung $C_{16}H_8O_6$. *B.* Aus Benzophenon-tricarbonsäure-(2.3'.4') (s. o.) bei mehrstündigem Erhitzen auf 215—220° (L., M., *A.* **312**, 106). — Krystalle (aus Benzol). F: 175°. Löslich in neutralen Lösungsmitteln sowie in kohlensauren Alkalien. — Geht sehr leicht durch Wasseraufnahme wieder in Benzophenon-tricarbonsäure-(2.3'.4') über.

Verbindung $C_{16}H_8O_5Cl_2$. *B.* Aus Benzophenon-tricarbonsäure-(2.3'.4') und PCl_5 in CS_2 bei gelindem Erwärmen (L., M., *A.* **312**, 105). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 73°. Scheidet sich aus den Lösungen in Äther und CS_2 stets ölig ab. Zersetzt sich sehr leicht mit Wasser.

Verbindung $C_{16}H_{10}O_4N_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Benzophenontricarbonsäure-(2.3'.4') auf 220° (L., M., *A.* **312**, 108). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 240°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge.

3. γ-Oxo-$\alpha.\beta$-diphenyl-propan-$\alpha.\alpha.\beta$-tricarbonsäure $C_{18}H_{14}O_7 = HO_2C\cdot C(C_6H_5)(CHO)\cdot C(C_6H_5)(CO_2H)_2$ (?).

γ-Imino-$\alpha.\beta$-diphenyl-$\alpha.\alpha.\beta$-tricyan-propan $C_{18}H_{12}N_4 = C_6H_5\cdot C(CN)(CH:NH)\cdot C(C_6H_5)(CN)_2$ (?). Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. Bd. IX, S. 854.

[1]) Bezifferung der Trimellitsäure in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 977.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{20}H_{18}O_7$.

1. ***β.β-Bis-[2-carboxy-phenyl]-α-acetyl-isobuttersäure, α.α-Bis-[2-carboxy-benzyl]-acetessigsäure*** $C_{20}H_{18}O_7 = HO_2C \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$.

Äthylester-dinitril, α.α-Bis-[2-cyan-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$. *B.* In geringer Menge neben β-[2-Cyan-phenyl]-propionsäure-äthylester (Bd. IX, S. 873) beim Erwärmen einer mit 13 g Acetessigester und dann mit 15 g 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) versetzten Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm absol. Alkohol (GABRIEL, HAUSMANN, *B.* **22**, 2018). — Prismen (aus Alkohol). F: 120°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2. ***β.β-Bis-[4-carboxy-phenyl]-α-acetyl-isobuttersäure, α.α-Bis-[4-carboxy-benzyl]-acetessigsäure*** $C_{20}H_{18}O_7 = HO_2C \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$.

Äthylester-dinitril, α.α-Bis-[4-cyan-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Stehenlassen von 13 g Acetessigester und 15 g 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol und nachfolgendes 1½-stdg. Erhitzen (MOSES, *B.* **33**, 2626). — Nadeln (aus wenig Alkohol oder Eisessig). F: 133—134°.

h) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_7$.

1. **4-[2-Carboxy-benzoyl]-naphthalsäure** $C_{20}H_{12}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2621) entsteht aus 2-[Acenaphthoyl]-benzoesäure (S. 786) durch Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig (GRAEBE, PERUTZ, *A.* **327**, 101). Löst man das Anhydrid in Alkalien und fällt mit Säure, so erhält man ein Gemisch von Säure und Anhydrid, das bei 120—150° vollkommen in das Anhydrid (Syst. No. 2621) übergeht. Bei mehrmaligem Abdampfen mit Ammoniak wird das Imid $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_5(CO)_2NH$ (Syst. No. 3368) erhalten.

CO₂H CO₂H / CO₂H / CO

i) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-30}O_7$.

Anhydro-bis-[1.3-diketo-hydrinden-carbonsäure-(4)], Bindondicarbonsäure $C_{20}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Man gibt zu einer Lösung der Dinatriumverbindung des 1.3-Diketo-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-monoäthylesters-(2) (S. 906) Salzsäure, erhitzt zum Sieden und unterbricht das Kochen, sobald sich die Anhydroverbindung ausgeschieden hat (EPHRAIM, *B.* **31**, 2088). — Dunkelgrüne Flocken. In Wasser etwas löslich. Die Alkalisalze sind rotviolett, Blei- und Silbersalz violett. Färbt Wolle violett.

CH₂ CO CO C:C CO CO₂H CO₂H oder CH₂ CO CO C=C CO CO₂H HO₂C

k) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-40}O_7$.

2.4'-Bis-[x-carboxy-benzoyl]-benzophenon $C_{29}H_{18}O_7$ = $C_6H_4(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)$-CO-$C_6H_4$-CO·$C_6H_4$·$CO_2H$. *B.* 2.4'-Ditoluyl-benzophenon (Bd. VII, S. 881) wird 3—4 Tage mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig erwärmt (LIMPRICHT, *A.* **309**, 112). — Krystallpulver (aus Benzol). Hat, bei 105° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{29}H_{18}O_7 + \frac{1}{2} H_2O$; wird bei 150° wasserfrei. F: 185—190°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin; leicht löslich in Alkalien. — $BaC_{29}H_{16}O_7$. Krystallinisches Pulver.

6. Oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_8$.

Cyclopentandion-(4.5)-tricarbonsäure-(1.2.3) $C_8H_6O_8$ = $OC\cdot CH(CO_2H)$, $OC\cdot CH(CO_2H)$ $>CH\cdot CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{18}O_8 = (O:)_2C_5H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. Oxalester und Propan-$\alpha.\beta.\beta.\gamma$-tetracarbonsäure-tetraäthylester in Gegenwart von 3 Mol.-Gew. trocknem Natriumäthylat in ätherischer Suspension unter Abspaltung von Kohlensäurediäthylester (WISLICENUS, SCHWANHÄUSSER, *A.* **297**, 105). Durch Kondensation von Oxalester und Tricarballylsäuretriäthylester mittels Natriumäthylats (2 Mol.-Gew.) in Äther (W., S.). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 122—123°; verkohlt beim Erhitzen, läßt sich auch bei 10—15 mm Druck nicht destillieren. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalien, Soda, Ammoniak und Natriumacetat. Außerordentlich beständig gegen Alkali. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief dunkelrot gefärbt. — $Na_2C_{14}H_{16}O_8 + 3^1/_2H_2O$. Farblose Kryställchen (aus heißem Wasser). — $BaC_{14}H_{16}O_8 + 1^1/_2H_2O$.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$.

1. **2.5-Diäthylon-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4) (?)** $C_{12}H_{12}O_8$ = $HO_2C\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)}{CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO}>CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Aus Oxydehydracetsäure $C_8H_8O_5$ (Syst. No. 2620) und konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 50—60°, neben anderen Produkten (FEIST, *B.* **25**, 327). Entsteht auch aus Bromdehydracetsäure $C_8H_7O_4Br$ (Syst. No. 2491) durch Behandeln mit Natrium in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, Ansäuern mit Schwefelsäure und Wegkochen des Alkohols (F., *B.* **25**, 328). — Gelbes Krystallpulver (aus Chloroform). Zersetzt sich unter Schäumen bei 246° (F.). Elektrische Leitfähigkeit: BARTH, *B.* **25**, 329. Leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe (F.). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 2-Äthylon-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4)(?) (S. 925) (F.). — Überschüssiges alkoh. Ammoniak erzeugt bei 100° eine Verbindung $C_{24}H_{27}O_{13}N_3$ (F.). Mit Hydroxylamin entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_8$ (F.). Verbindet sich mit 3 Mol. Phenylhydrazin. — Mit $FeCl_3$ entsteht eine intensiv dunkelviolette Färbung (F.). — Ammoniumsalz. Schmilzt unter Schäumen bei 185° (F.). — $Ba_3(C_{12}H_9O_8)_2 + 4H_2O$ (?). Rosafarbenes Pulver (F.).

Verbindung $C_{12}H_{10}O_8$. *B.* Durch Vermischen von 2.5-Diäthylon-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge (FEIST, *B.* **25**, 332). — Schmilzt unter völliger Zers. bei 251—252°. Sublimiert zum Teil unzersetzt. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol; leicht löslich in Natronlauge und Sodalösung. Wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt.

Verbindung $C_{24}H_{27}O_{13}N_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 2.5-Diäthylon-cyclohexandion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4) mit überschüssigem konz. alkoh. Ammoniak auf 100° (FEIST, *B.* **25**, 331). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 280° bis 285°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren. $FeCl_3$ erzeugt in konz. alkoh. Lösung eine unbeständige violette Färbung.

2. **Dioxotricarbonsäure** $C_{27}H_{42}O_8$ s. unter den Umwandlungsprodukten des Cholesterins (Syst. No. 4729c).

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

Oxo-carbonsäuren $C_{24}H_{34}O_8$.

Biliansäure $C_{24}H_{34}O_8$ und ***Isobiliansäure*** $C_{24}H_{34}O_8$ s. Syst. No. 4866.

d) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-16}O_8$.

Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-bis-[α-acetessigsäure]-(1.4), Chinon-bis-[α-acetessigsäure]-(2.5) $C_{14}H_{12}O_8 = \frac{CH_3\cdot CO}{HO_2C}>CH\cdot C<\frac{CO\cdot CH}{CH\cdot CO}>C\cdot CH<\frac{CO\cdot CH_3}{CO_2H}$.

3.6-Dichlor-chinon-bis-[α-acetessigsäure]-(2.5)-diäthylester $C_{18}H_{18}O_8Cl_2 = \frac{CH_3\cdot CO}{C_2H_5\cdot O_2C}>CH\cdot C<\frac{CO\cdot ClC}{CCl\cdot CO}>C\cdot CH<\frac{CO\cdot CH_3}{CO_2\cdot C_2H_5}$. Nach GRAEBE (*A.* **283**, 246) vielleicht $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot O\cdot C<\frac{CO\cdot CCl}{CCl\cdot CO}>C\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Natriumacetessigester, suspendiert in Benzol, und Chloranil (IKUTA, *J. pr.* [2] **45**, 71). — Gelbe Rhomboeder oder Tafeln (aus Alkohol). F: 127—128°; leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, weniger in Alkohol und Äther; löst sich in verd. Alkalien und Soda mit tief blauvioletter Farbe, die bald in Braun übergeht (IK.). Wird in alkoh. Lösung von Zinkstaub und verd. Schwefelsäure zum entsprechenden Dichlorhydrochinonbisacetessigsäure-diäthylester (S. 1048) reduziert (IK.). Nimmt direkt zwei Atome Brom auf (IK.). Geht beim Kochen mit Essigsäure und etwas Schwefelsäure in den isomeren Ester

$$\begin{array}{l}C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\text{——}CH\diagup^{CO}\diagdown CCl\diagup^{O}\diagdown C\cdot CH_3\\ \quad CH_3\cdot C\diagdown_{O}\diagup CCl\diagdown_{CO}\diagup CH\text{——}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$$

(Syst. No. 2898) über (IK.).

e) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_8$.

Terephthalyl-bis-acetessigsäure $C_{16}H_{14}O_8 = C_6H_4[CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_8 = C_6H_4[CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Terephthalylchlorid, gelöst in Äther, und Acetessigsäureäthylester in Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung; die zunächst entstehende Natriumverbindung wird durch verd. Schwefelsäure zerlegt (BEREND, HERMS, *J. pr.* [2] **74**, 124). — Weißes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). Sintert bei 90°, schmilzt bei 102,5°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester, heißem Alkohol, löslich in heißem Ligroin, heißem Wasser, sehr wenig löslich in Äther. Löslich in Alkalien. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak auf 60° unter Bildung von Terephthalyldiessigsäure-diäthylester (S. 904). Beim Kochen mit 35%iger Schwefelsäure entstehen 1.4-Diacetyl-benzol (Bd. VII, S. 686), 4-Acetyl-benzoesäure (S. 694) und Terephthalsäure. Bei längerem Kochen mit Wasser erfolgt Zers. unter Bildung von Terephthalyldiaceton (Bd. VII, S. 889), p-Acetyl-benzoylaceton (Bd. VII, S. 866) und 1.4-Diacetyl-benzol.

f) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_8$.

Tetraoxohydrindacendicarbonsäure, Tetraketohydrindacendicarbonsäure $C_{14}H_6O_8 = HO_2C\cdot CH<\frac{CO}{CO}>C_6H_2<\frac{CO}{CO}>CH\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{18}H_{14}O_8 = (O:)_4C_{12}H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht beim Erhitzen von Pyromellitsäuretetraäthylester (Bd. IX, S. 998) mit Essigester in Gegenwart von Natrium; man zerlegt sie mit Schwefelsäure (EPHRAIM, *B.* **34**. 2783). — Rotes Pulver. Unlöslich in Äther. — $Na_2C_{18}H_{12}O_8$. Ziegelrotes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_8$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_8O_8$.

1. ***Anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)*** $C_{17}H_8O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei eintägigem Erhitzen von 1.2.4-Trimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 817) mit Salpetersäure (D: 1,1) auf 200—230° (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 126). — Gelbliche Warzen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 320°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Wird von Zinkstaub und wäßr. Ammoniak

$$C_6H_4<\frac{CO}{CO}>C_6H(CO_2H)_3$$

in der Wärme zu Anthracen-tricarbonsäure-(1.2.4) reduziert. — $NaC_{17}H_7O_8 + 2H_2O$. Kleine hellgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_2C_{17}H_6O_8 + 3H_2O$. Gelblichrote Blättchen. In Wasser viel löslicher als das Mononatriumsalz. — $Ag_3C_{17}H_5O_8$. Rötlicher pulveriger Niederschlag.

Triäthylester $C_{23}H_{20}O_8 = (O:)_2C_{14}H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in Alkohol bei 100° (Elbs, *J. pr.* [2] **41**, 128). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 125°.

x-Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 308—310°, *α*-[Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)] $C_{17}H_7O_{10}N = (O:)_2C_{14}H_4(NO_2)(CO_2H)_3$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von *α*-[Nitro-1.2.4-trimethyl-anthrachinon] (Bd. VII, S. 818) mit Salpetersäure (D: 1,1) auf 200—230° (Elbs, *J. pr.* [2] **41**, 131). — Gelbliche Krystallkörner (aus Alkohol). Schmilzt unter Zers. bei 308—310°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Benzol. — $NaC_{17}H_6O_{10}N$. Hellrote Krystallkruste. Leicht löslich in Wasser. — $Na_2C_{17}H_5O_{10}N$. Purpurrote Krystallkruste. — $Cu_3(C_{17}H_4O_{10}N)_2 + 12H_2O$. Kleine grüne Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in wäßr. Ammoniak mit grüner Farbe. — $Ag_3C_{17}H_4O_{10}N$. Orangeroter Niederschlag.

x-Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4) vom Schmelzpunkt 360—370°, *β*-[Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)] $C_{17}H_7O_{10}N = (O:)_2C_{14}H_4(NO_2)(CO_2H)_3$. *B.* Aus *β*-[Nitro-1.2.4-trimethyl-anthrachinon] (Bd. VII, S. 818) mit Salpetersäure (D: 1,1) bei 200—230° (Elbs, *J. pr.* [2] **41**, 135). — Undeutliche Krystalle. Schmilzt, unter Zers. bei 360—370°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — $NaC_{17}H_6O_{10}N$ (bei 100). Hellrote Krystallkruste. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2C_{17}H_5O_{10}N$ (bei 120°). Rote Krystallkruste. — $Cu_3(C_{17}H_4O_{10}N)_2 + 18H_2O$ (?). Feine rote Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löst sich in wäßr. Ammoniak mit roter Farbe. — $Ag_3C_{17}H_4O_{10}N$. Niederschlag.

2. ***Anthrachinon-tricarbonsäure-(1.3.6)*** $C_{17}H_8O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 0,5 g 1.3.6-Trimethyl-anthracen (Bd. V, S. 682) mit 15 g Salpetersäure (D: 1,1) 10 Stdn. auf 180°, dann 10 Stdn. auf 210—220° (Elbs, *J. pr.* [2] **41**, 144). — Gelbe Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den sonstigen üblichen Mitteln. — $Ba_3(C_{17}H_5O_8)_2$. Kirschroter krystallinischer Niederschlag.

(Formel: HO_2C-, -CO-, -CO-, CO_2H, CO_2H)

2. **α.γ.δ.ζ-Tetraoxo-α.ζ-diphenyl-hexan-β.ε-dicarbonsäure** $C_{20}H_{14}O_8 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

α.ζ-Dioxo-γ.δ-diimino-α.ζ-diphenyl-hexan-β.ε-dicarbonsäure-diäthylester, β.β′-Diimino-α.α′-dibenzoyl-adipinsäure-diäthylester (Dicyanbisbenzoylessigester) $C_{24}H_{24}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus „Dicyanbenzoylessigester" (S. 903) und Benzoylessigester in Gegenwart von wenig alkoh. Natriumäthylat (Traube, Heinemann, *A.* **332**, 154). — Blättchen (aus heißem verd. Alkohol). F: 156,5°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

h) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-32}O_8$.

2.4-Dibenzoyl-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Dibenzoyltrimesinsäure $C_{23}H_{14}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4- oder aus 2.6-Dibenzoyl-mesitylensäure (S. 842) in sodaalkal. Lösung durch Oxydation mit überschüssigem $KMnO_4$ in der Wärme (Mills, Easterfield, *Soc.* **81**, 1319, 1320, 1322). — Nadeln (aus Wasser) mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. F: 249—250°. Die wasserfreie Säure ist ein hygroskopisches Pulver. Sehr wenig löslich in Chloroform, Benzol, ziemlich schwer in Eisessig, leicht in Alkohol und heißem Wasser. — Der Methylester schmilzt bei 187°.

(Formel: CO_2H, $C_6H_5 \cdot CO$-, -$CO \cdot C_6H_5$, HO_2C-, -CO_2H)

i) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-34}O_8$.

Benzal-bis-benzoylbrenztraubensäure $C_{27}H_{20}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{31}H_{28}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Man trägt 1 g Benzaldehyd in 4 g geschmolzenen Benzoylbrenztraubensäureäthylester (S. 815) ein und

setzt einige Tropfen Diäthylamin (oder Piperidin) zu (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* **281**, 54). — F: 162°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Ligroin. Sehr unbeständig. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzoylbrenztraubensäureester, Alkohol und 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-furantetrahydrid (Syst. No. 2498).

k) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-46}O_8$.

Dianthrachinonyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2') $C_{30}H_{14}O_8$ = $\left[C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\!>\!C_6H_2(CO_2H)-\right]_2$. *B.* Man kocht 50 g Bis-[2-methyl-anthrachinon-(9.10)-yl-(1)] (Bd. VII, S. 904) mit 35 g CrO_3 in 750 g Eisessig (SCHOLL, *B.* **40**, 1698). — Gelbbraune Krystalle (aus Eisessig). Sintert bei 330°. F: 334—337° (Zers.). Unlöslich in Benzol und Ligroin, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Diamid $C_{30}H_{16}O_6N_2 = (O:)_4C_{28}H_{12}(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen der Dianthrachinonyldicarbonsäure (s. o.) mit PCl_5 in Benzol und Zusatz von überschüssigem alkoh. Ammoniak (SCHOLL, *B.* **40**, 1699). — Blaßgelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich langsam beim Erhitzen. — Gibt mit siedender Kalilauge und Brom Flavanthren $C_{28}H_{12}O_2N_2$ (Syst. No. 3611).

7. Oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_9$.

1. **Cyclopenten-(2)-on-(4)-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)** $C_9H_6O_9$ = $\begin{matrix}HC{=}C(CO_2H)\\OC\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}\!>\!C(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{17}H_{22}O_9 = O:C_5H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf γ-Butylen-α.β.β.γ.δ-pentacarbonsäure-pentaäthylester (Bd. II, S. 883) bei 120° (BECKH, *B.* **31**, 49). — Dickflüssiger dunkelgelber Sirup. Selbst bei stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine intensiv bordeauxrote Färbung. Besitzt saure Eigenschaften. Addiert Brom.

2. **Cyclohexen-(2)-on-(4)-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)** $C_{10}H_8O_9$ = $OC\!<\!\begin{matrix}CH{=}C(CO_2H)\\CH(CO_2H)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{18}H_{24}O_9 = O:C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus α-Amylen-α.β.γ.γ.ε-pentacarbonsäure-pentaäthylester (Bd. II, S. 883) und Natriumäthylat bei 120° (BECKH, *B.* **31**, 51). — Dickflüssiger gelber Sirup. Wird in alkoh. Lösung von $FeCl_3$ tief indigoblau gefärbt. Besitzt saure Eigenschaften.

b) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-16}O_9$.

γ-Oxo-γ-[2-carboxy-phenyl]-propan-α.β.β-tricarbonsäure, Propiophenon-2.α.α.β-tetracarbonsäure $C_{13}H_{10}O_9 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Tetrakaliumsalz entsteht, wenn man die trockne, aus Phthalylmalonsäurediäthylester $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\\CO\end{matrix}\!>\!O$ (?) (Syst. No. 2621) und Natriumäthylat erhältliche Natriumverbindung des 3-Äthoxy-phthalid-malonsäure-(3)-diäthylesters $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(O\cdot C_2H_5)[CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\\CO\end{matrix}\!>\!O$ (Syst. No. 2626) mit Chloressigester im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und das Reaktionsprod. in wenig absol. Alkohol mit 10%igem absol.-alkoh. Kali behandelt (WISLICENUS, *A.* **242**, 59). — Die aus diesem Salze durch HCl abgeschiedene freie Säure zerfällt sofort in Phthalsäure und Äthan-α.α.β-tricarbonsäure (Bd. II, S. 812). — $Ag_4C_{13}H_6O_9$. Amorpher Niederschlag.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_9$.

1. 3-Oxo-1-[dicarboxymethylen]-hydrinden-dicarbonsäure-(2.2) (?), [2.2-Dicarboxy-hydrindon-(1)-yliden-(3)]-malonsäure (?), (Phthaloxyldimalonsäure) $C_{14}H_8O_9$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[:C(CO_2H)_2]}{CO}>C(CO_2H)_2$ (?)

Tetraäthylester $C_{22}H_{24}O_9 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]}{CO}>C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Natriummalonester und Phthalylchlorid oder Phthalsäureanhydrid (WISLICENUS, *A.* **242**, 23, 61, 87). Beim Erwärmen der Dinatriumverbindung des Phthalyl-bis-malonsäurediäthylesters $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2}{CO}>O$ (?) (Syst. No. 2622) mit Essigsäureanhydrid, Phthalylchlorid oder Phthalsäureanhydrid (W., *A.* **242**, 68). — Nadeln (aus Äther), Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 116,5°; bringt man die Substanz in ein auf 107° erhitztes Bad, so schmilzt sie bereits bei 106°; erstarrt aber nach einiger Zeit und schmilzt bei 116,5°; wird die bei 116,5° schmelzende Modifikation in siedendem Alkohol gelöst und dann rasch abgekühlt, so scheiden sich Nadeln ab, die bald in die Prismen (F: 106°) übergehen; 1 Tl. löst sich bei 9° in 184 Tln. Äther und bei 14° in 174 Tln. absol. Alkohol; sehr schwer löslich in Wasser; löst sich in Alkalien, wäßr. Ammoniak und in kohlensauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe (W., *A.* **242**, 28, 61). — Wird von Zinkstaub und Eisessig in eine zähflüssige Verbindung $C_{22}H_{28}O_9$ umgewandelt (W., *A.* **242**, 77). Verbindet sich mit Kali in absol. Alkohol zu einem in orangegelben Nadeln krystallisierenden Salz $KC_{22}H_{25}O_{10}$ (W., *A.* **242**, 61).

2. 3-Oxo-inden-dimalonsäure-(1.2)[1]**, Indondimalonsäure** $C_{15}H_{10}O_9$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[CH(CO_2H)_2]}>C\cdot CH(CO_2H)_2$

Diäthylester-dinitril, 3-Oxo-inden-bis-[cyanessigsäure-äthylester]-(1.2), Indon-bis-[cyanessigsäure-äthylester] $C_{19}H_{16}O_5N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}>C\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dibromindon (Bd. VII, S. 385) und Natriumcyanessigester (Bd. II, S. 588), neben [Brom-indonyl]-cyanessigsäure-äthylester (S. 876) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 917). — Gelbe Kryställchen. F: 142—143°. Die alkal. Lösung ist carminrot.

d) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_9$.

γ-[3-Oxo-inden-(1)-yl-(1)]-α-propylen-$\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$-tetracarbonsäure, α-Indonyl-$\alpha.\gamma$-dicarboxy-glutaconsäure $C_{16}H_{10}O_9$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C[C(CO_2H)_2\cdot CH:C(CO_2H)_2]}>CH$

γ-[2-Brom-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-α-propylen-$\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$-tetracarbonsäure-tetraäthylester, α-[Brom-indonyl]-$\alpha.\gamma$-dicarbäthoxy-glutaconsäure-diäthylester $C_{24}H_{25}O_9Br = O:C_9H_4Br\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Dibromindon (Bd. VII, S. 385) mit der Natriumverbindung des Tetraäthylesters der $\alpha.\gamma$-Dicarboxy-glutaconsäure (Bd. II, S. 877) auf 140° (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2419). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin. Die alkal. Lösung ist blau.

---

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

8. Oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{10}$.

1. Cyclobutandion-(3.4)-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) $C_8H_4O_{10}$ = $(HO_2C)_2C—C(CO_2H)_2$ / OC—CO.

Cyclobutandithion-(3.4)-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) $C_8H_4O_8S_2$ = $(HO_2C)_2C—C(CO_2H)_2$ / SC—CS. Zur Konstitution vgl. WENZEL, *B.* **34**, 1046. — *B.* Der Tetraäthylester entsteht aus Natriummalonester und $CSCl_2$, gelöst in Äther; man verseift ihn durch Erwärmen mit alkoh. Kali auf dem Wasserbade (BERGREEN, *B.* **21**, 349). Durch Einw. kalter alkoh. Alkalilauge auf die Verbindung $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C—C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ / SC—S—CS (Syst. No. 2622) (W., *B.* **34**, 1048). — Nadeln. Zersetzt sich bei 310° (W.). Zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Entwicklung von H_2S (B.). — $(NH_4)_2C_8H_2O_8S_2$. Nadeln (W.). — $Na_2C_8H_2O_8S_2 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (W.). — $K_2C_8H_2O_8S_2 + H_2O$. Zersetzt sich oberhalb 120° (W.). — $Ag_4C_8O_8S_2$. Verpufft beim Erhitzen (B.).

Tetraäthylester $C_{16}H_{20}O_8S_2 = (S:)_2C_4(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus Natriummalonester und $CSCl_2$ in Äther (BERGREEN, *B.* **21**, 348). Neben der Verbindung $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C—C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ / SC—S—CS bei der Einw. von Brom auf eine siedende Suspension von Natriummalonester in CS_2 (WENZEL, *B.* **34**, 1045). — Nadeln (aus Eisessig und Toluol). F: 177—178° (B.), 179° bis 180° (W.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Chloroform, unlöslich in Ligroin, Wasser; unlöslich in Alkalien (W.). — Absorbiert kein Brom (W.). Wird von Zinkstaub und Eisessig zum Dithiooxalyldimalonsäure-tetraäthylester (Bd. III, S. 864) reduziert (W.).

2. Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Diketohexahydropyromellitsäure, Tetrahydrochinon-tetracarbonsäure-(2.3.5.6)

$C_{10}H_8O_{10} = OC<\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\\CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\end{matrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen.

Tetramethylester $C_{14}H_{16}O_{10} = C_6H_4O_2(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Bei der Reduktion von Diaminopyromellitsäuretetramethylester (Syst. No. 1909) mit Zinkstaub und Schwefelsäure (NEF, *A.* **258**, 317). — Würfel (aus Benzol). F: 175°.

Tetraäthylester $C_{18}H_{24}O_{10} = C_6H_4O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei der Reduktion von Diaminopyromellitsäuretetraäthylester (Syst. No. 1909) in Alkohol mit Zinkstaub und Schwefelsäure (NEF, *A.* **237**, 26; *Am.* **11**, 7). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 2 g Hydrochinontetracarbonsäure-tetraäthylester (S. 592) mit 10 g Zinkstaub und konz. Salzsäure (N., *A.* **237**, 35). Beim Versetzen einer Lösung von 3.6-Diimino-hexahydropyromellitsäure-tetraäthylester (s. u.) in konz. Schwefelsäure mit etwas Wasser (N., *A.* **258**, 276). — Krystallisiert aus verd. Alkohol in wasserhaltigen Nadeln, welche bei 94° schmelzen; wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 142—144° (N., *A.* **237**, 35). Der wasserfreie Ester löst sich schwer in Alkohol, Äther und CS_2; die Lösungen fluorescieren schwach blau; der wasserhaltige löst sich leicht in Alkohol und Äther (N., *A.* **237**, 36). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid kirschrot gefärbt (N., *A.* **237**, 36). — Wird von Brom in Schwefelkohlenstoff (N., *A.* **237**, 36), sowie von Jod, besonders in Gegenwart von Alkali (v. PECHMANN, WOLMANN, *B.* **30**, 2570 Anm.) leicht zu Hydrochinontetracarbonsäuretetraäthylester oxydiert. Beim Schmelzen mit Ammoniumacetat entsteht etwas Diiminohexahydropyromellitsäureester (N., *A.* **258**, 275). Reagiert mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin (N., *A.* **237**, 36). — $Na_2C_{18}H_{22}O_{10}$ (bei 100°). Blaßrosafarbener Niederschlag (N., *Am.* **11**, 14).

3.6-Diimino-hexahydropyromellitsäure-tetraäthylester bezw. **3.6-Diamino-dihydro-pyromellitsäure-tetraäthylester** $C_{18}H_{26}O_8N_2$ =
$HN:C<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>C:NH$ bezw.
$H_2N\cdot C<\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\\CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>C\cdot NH_2$ bezw.

$H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2\cdot C_2H_5)\text{——}C(CO_2\cdot C_2H_5)}{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}>C\cdot NH_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Diaminopyromellitsäuretetraäthylester in möglichst wenig Alkohol mit viel Zinkstaub und dann allmählich mit verd. Schwefelsäure (1:3); die farblos gewordene Lösung versetzt man mit viel Wasser und schüttelt mit $CHCl_3$ aus; die Chloroformlösung wäscht man mit Sodalösung, dann, um das Hauptprodukt der Reduktion, den Diketohexahydropyromellitsäuretetraäthylester zu entfernen, mit Natronlauge und verdunstet; den Rückstand krystallisiert man aus Alkohol um (NEF, *A.* **258**, 274). Entsteht in kleiner Menge auch beim Schmelzen von Diketohexahydropyromellitsäuretetraäthylester mit Ammoniumacetat (N.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in heißem Alkohol. — Zerfällt beim Versetzen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit etwas Wasser in NH_3 und Diketohexahydropyromellitsäureester. Die Lösung in konz. Schwefelsäure liefert auf Zusatz von Brom Diaminopyromellitsäureester.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$.

1. Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5), Diketodihydropyromellitsäure, Chinontetracarbonsäure

$$C_{10}H_4O_{10} = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):C(CO_2H)}{C(CO_2H):C(CO_2H)}>CO.$$

Tetramethylester $C_{14}H_{12}O_{10} = (O:)_2C_6(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Aus Hydrochinontetracarbonsäuretetramethylester (S. 592) oder aus Diaminopyromellitsäuretetramethylester (Syst. No. 1909) durch Oxydation mit Salpetersäure (NEF, *A.* **258**, 318). — Krystallisiert aus Methylalkohol, mit 2 Mol. $CH_3\cdot OH$, in farblosen Nadeln. Verliert bei 150° den Methylalkohol; schmilzt bei 207° und sublimiert in gelben Nadeln.

Tetraäthylester $C_{18}H_{20}O_{10} = (O:)_2C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei 2-stdg. Stehen von 5 g Diaminopyromellitsäuretetraäthylester mit 40 ccm Salpetersäure (D: 1,4) in der Kälte; man fällt die Lösung mit Wasser (NEF, *A.* **237**, 28). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°; sublimiert leicht und unzersetzt; wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther (N., *A.* **237**, 29). — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Hydrochinontetracarbonsäuretetraäthylester reduziert (N., *A.* **237**, 31). Ebenso wirken alkoh. Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin (N., *Am.* **11**, 7). Nimmt nicht direkt Brom auf (N., *Am.* **11**, 8). Beim Verseifen mit Kali oder Eisessig + Schwefelsäure entsteht Hydrochinontetracarbonsäure (N., *A.* **237**, 29).

Diimino-dihydropyromellitsäure-tetraäthylester, Chinondiimid-tetracarbonsäure-tetraäthylester $C_{18}H_{22}O_8N_2 = (HN:)_2C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen einer Lösung von 2 g Diaminopyromellitsäuretetraäthylester mit 1,8 g Brom, gelöst in 10 g $CHCl_3$; man verdunstet das Chloroform, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisiert ihn aus Alkohol um (NEF, *Am.* **11**, 5). — Orangegelbe Prismen oder Nadeln. F: 161°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und in heißem Alkohol. — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure oder Kalilauge nicht verändert. Wird durch Zinkstaub und Essigsäure in Diaminopyromellitsäureester übergeführt.

2. Cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6)-dimalonsäure-(1.4), Chinon-dimalonsäure-(2.5) $C_{12}H_8O_{10} = (HO_2C)_2CH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CH\cdot CO}>C\cdot CH(CO_2H)_2$.

3.6-Dichlor-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester $C_{20}H_{22}O_{10}Cl_2 = (O:)_2C_6Cl_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen einer benzolischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloranil mit einer absol.-alkoh. Lösung von 4 Mol.-Gew. Natriummalonester (STIEGLITZ, *Am.* **13**, 38). Das Natriumsalz entsteht beim Eintröpfeln von Natriummalonester (aus 2 g Malonester und 0,15 g Natrium, gelöst in 10 ccm absol. Alkohol) in ein Gemisch aus 1 g 3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 380) und 10 ccm absol. Alkohol; man zerlegt das Salz durch eine Säure (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 598; vgl. G., J., *B.* **26**, 398). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (G., J.). Unlöslich in Wasser (J., G.), schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und heißem Alkohol (ST.). Die Lösung in Kalilauge ist dunkelviolett (ST.). — Beim Stehen einer Lösung in Natronlauge erfolgt rasch Verseifung und Zersetzung erst zu 5-Chlor-2-oxy-chinon (Bd. IX, S. 1063, Z. 15 v. o.) und dann zu 2.5-Dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 377) (ST.). Wird von SO_2 oder von Zinkstaub und Eisessig zu 3.6-Dichlor-hydrochinon-dimalonester-(2.5) (S. 593) reduziert (ST.).

Beim Kochen mit trockner Soda + absol. Alkohol entsteht 3.6-Diäthoxy-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester (S. 1054) (J., G.). Wird von alkoh. Ammoniak in 3.6-Diamino-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester (Syst. No. 1919) übergeführt, wobei die Farbe der Lösung von Blau in Dunkelgelb übergeht (St.). — $Na_2C_{20}H_{20}O_{10}Cl_2$. Blauer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (J., G.).

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{10}$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_{10}$.

1. ***Isophthalyldimalonsäure*** $C_{14}H_{10}O_{10} = C_6H_4[CO \cdot CH(CO_2H)_2]_2$.

Isophthalyl-bis-[malonsäure-äthylester-nitril], Isophthalyl-bis-cyanessigester $C_{16}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4[CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Man suspendiert 16,2 g Natriumcyanessigester (Bd. II, S. 588) in 65 g trocknem Äther, gibt eine Lösung von 6,19 g Isophthalsäure-dichlorid (Bd. IX, S. 834) in 15 g Äther zu und läßt 24 Stdn. stehen (Locher, *C. r.* **119**, 275). — Nadeln. F: 191—192°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, löslich auch in den übrigen organischen Mitteln, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Isophthalsäure und Cyanessigester. — $(NH_4)_2C_{18}H_{14}O_6N_2$. Krystallpulver. F: 130—133° (Zers.). — $CuC_{18}H_{14}O_6N_2 + 2H_2O$. Grün. — $Ag_2C_{18}H_{14}O_6N_2$. Amorpher Niederschlag. — $Fe_2(C_{18}H_{14}O_6N_2)_3$. Braunroter Niederschlag. Unlöslich.

2. ***Terephthalyldimalonsäure*** $C_{14}H_{10}O_{10} = C_6H_4[CO \cdot CH(CO_2H)_2]_2$.

Terephthalyldimalonsäure-tetraäthylester $C_{22}H_{26}O_{10} = C_6H_4[CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Dinatriummalonester und 1 Mol.-Gew. Terephthalsäuredichlorid (Bd. IX, S. 844) (Ingle, *B.* **27**, 2526). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 1.4-Diacetyl-benzol (Bd. VII, S. 686).

Terephthalyl-bis-[malonsäure-äthylester-nitril], Terephthalyl-bis-cyanessigester $C_{18}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4[CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 4 Mol.-Gew. trocknem Natriumcyanessigester und 1 Mol.-Gew. Terephthalsäuredichlorid in Äther (Locher, *C. r.* **119**, 163). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Löslich in den meisten organischen Mitteln, unlöslich in kaltem Wasser. Das Natriumsalz gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. — Wird von heißem Wasser in Terephthalsäure und Cyanessigester zerlegt.

3. ***Phthalyldimalonsäure*** $C_{14}H_{10}O_{10} = C_6H_4 <^{C[CH(CO_2H)_2]_2}_{CO} > O$ (?). Derivate der Phthalyldimalonsäure s. Syst. No. 2622.

2. $\alpha.\alpha'$-Isophthalyl-diisobernsteinsäure $C_{16}H_{14}O_{10} = C_6H_4[CO \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2]_2$.

Diäthylester-dinitril, $\alpha.\alpha'$-Isophthalyl-bis-[α-cyan-propionsäure-äthylester] $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_6H_4[CO \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus der Disilberverbindung des Isophthalyl-bis-cyanessigesters (s. o.) und CH_3I in siedendem Methylalkohol (Locher, *C. r.* **119**, 275). — Nadeln. F: 188°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

3. $\beta.\zeta$-Dioxo-δ-phenyl-heptan-$\alpha.\gamma.\varepsilon.\eta$-tetracarbonsäure, Benzal-bis-acetondicarbonsäure $C_{17}H_{16}O_{10} = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$.

Tetramethylester $C_{21}H_{24}O_{10} = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$. Nach Rabe, Elze (*A.* **323**, 94) ist diese Verbindung vielleicht als 4-Phenyl-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2)-tetramethylester $C_6H_5 \cdot HC <^{CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)}_{CH(CO_2 \cdot CH_3) \text{———————} CO} > CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ aufzufassen. — *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäuredimethylester (Bd. III, S. 790) und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd durch Zusatz einiger Tropfen Diäthylamin (Petrenko-Kritschenko, Jeltschaninow, Ж. **31**, 908; *C.* **1900 I**, 608; vgl. P.-Kr., Zonew, *B.* **39**, 1358). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 167—172° (Zers.); unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol; $FeCl_3$ gibt eine schwachrote Färbung (P.-Kr., J.).

d) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_{10}$.

1.4-Dioxo-naphthalin-dihydrid-(1.4)-dimalonsäure-(2.3), Naphthochinon-(1.4)-dimalonsäure-(2.3) $C_{16}H_{10}O_{10} = C_6H_4<\begin{matrix}CO \cdot C \cdot CH(CO_2H)_2 \\ CO \cdot C \cdot CH(CO_2H)_2\end{matrix}$.

Naphthochinon-(1.4)-dimalonsäure-(2.3)-tetraäthylester $C_{24}H_{26}O_{10} = (O:)_2C_{10}H_4[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 2.3-Dibrom-naphthochinon (1.4) (Bd. VII, S. 731) und Natriummalonester durch 24-stdg. Stehen in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **33**, 576). — Gelbe Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 98°. Unlöslich in Soda, löslich in verd. Ätzalkali mit grüner Farbe und vorübergehender Fluorescenz. Geringe Mengen Natriumäthylat färben die alkoh. Lösung schön blau. — Durch Einw. von Alkali entsteht 4.5-Phthalyl-cyclopenten-(4)-on-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (S. 932).

Naphthochinon-(1.4)-bis-[malonsäure-äthylester-nitril]-(2.3), Naphthochinon-(1.4)-bis-cyanessigester-(2.3) $C_{20}H_{16}O_6N_2 = (O:)_2C_{10}H_4[CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und Natriumcyanessigester, neben 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-cyanessigester-(2) (S. 909) (LIEBERMANN, *B.* **32**, 918). — Rötliche Nadeln. F: 203—204°. Die Alkalilösung ist blau.

e) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-26}O_{10}$.

α.γ-Dioxo-α.γ-bis-[2-carboxy-phenyl]-propan-β.β-dicarbonsäure, Bis-[2-carboxy-benzoyl]-malonsäure, Dibenzoylmethan-2.2'.ms.ms-tetracarbonsäure $C_{19}H_{12}O_{10} = (HO_2C)_2C(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Der (nicht in reinem Zustand isolierte) Tetraäthylester entsteht beim allmählichen Eintragen von Natriummalonester in eine Lösung von Phthalsäureäthylesterchlorid in Benzol; man kocht auf, filtriert, destilliert aus dem Filtrat im Vakuum Benzol und Malonester ab und verseift den Rückstand durch viel überschüssiges alkoh. Kali (ZELINSKY, *B.* **20**, 1012). — $K_4C_{19}H_8O_{10}$.

Monoäthylester $C_{21}H_{16}O_{10} = (O:)_2C_{15}H_8(CO_2H)_3(CO_2 \cdot C_2H_5)$. *B.* Das Trikaliumsalz entsteht beim Verseifen des Dibenzoylmethantetracarbonsäuretetraäthylesters durch alkoh. Kali in der Kälte (ZELINSKY, *B.* **20**, 1012). — Die freie Äthylestersäure ist krystallinisch, schmilzt oberhalb 180°, unter Abgabe von CO_2; sie ist sehr schwer löslich in Wasser.

f) Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-34}O_{10}$.

α.β-Bis-[3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure, α.β-Diindonyl-äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure $C_{24}H_{14}O_{10}$ =

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO \\ C\end{matrix}>CH \quad \begin{matrix}CO\end{matrix} \; \underline{C}—C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2—C \quad HC<\begin{matrix}CO \\ C\end{matrix}>C_6H_4.$$

α.β-**Bis-[2-chlor-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetraäthylester, α.β-Bis-[chlor-indonyl]-äthan-α.α.β.β-tetracarbonsäure-tetraäthylester**

$C_{32}H_{28}O_{10}Cl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO \\ C\end{matrix}>CCl \;\; C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \;\; ClC<\begin{matrix}CO \\ C\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch kurzes Kochen einer alkoh. Lösung von [2-Chlor-3-oxo-inden-(1)-yl-(1)]-malonsäurediäthylester (S. 876) mit feuchtem Silberoxyd (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2419). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 219—220°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heißem Chloroform und Eisessig.

9. Oxo-carbonsäure mit 11 Sauerstoffatomen.

α-Oxo-diphenylmethan-pentacarbonsäure-(2.4.6.3'.5'), Benzophenon-pentacarbonsäure-(2.4.6.3'.5') $C_{16}H_{10}O_{11}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6.3'.5'-Pentamethyl-diphenylmethan durch langes Kochen mit Permanganat (WEILER, *B.* **33**, 343). — Prismen (aus Wasser). Sintert bei 350—355°. Schwer löslich in Wasser. — Die ammoniakalische Lösung gibt mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag.

$$HO_2C-C_6H_2(CO_2H)_2-CO-C_6H_3(CO_2H)_2$$

Pentamethylester $C_{23}H_{20}O_{11} = (CH_3\cdot O_2C)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenon-pentacarbonsäure-(2.4.6.3'.5') durch PCl_5 und Methylalkohol (W., *B.* **33**, 343). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 146—147°. Leicht löslich in Benzol.

10. Oxo-carbonsäure mit 14 Sauerstoffatomen.

Cyclohexandion-(3.6)-tetraoxalylsäure-(1.2.4.5) $C_{14}H_8O_{14}$ = $OC<\begin{matrix}CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\\CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\end{matrix}>CO$. Eine Verbindung $C_{14}H_8O_{14}$, die möglicherweise obige Konstitution hat, s. Bd. III, S. 860.

L. Oxy-oxo-carbonsäuren.

Nomenklatur. Für die Benennung der isocyclischen Oxy-oxo-carbonsäuren ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten durch Kombination der Gebräuche für die Benennung der Oxy-oxo-Verbindungen, der Oxy-carbonsäuren und der Oxo-carbonsäuren der isocyclischen Reihe, wie sie in Bd. VIII, S. 1—2 und Bd. X, S. 1—3 und S. 596—597 an Beispielen erläutert sind.

Hingewiesen sei noch auf die Trivialnamen:

Opiansäure für $(CHO)(CH_3\cdot O)(O\cdot CH_3)C_6H_2-CO_2H$,

Pseudoopiansäure für $CH_3\cdot O-C_6H_2(CH_3\cdot O)(CHO)-CO_2H$,

Isoopiansäure für $CH_3\cdot O-C_6H_2(CHO)(CH_3\cdot O)-CO_2H$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. **Cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)** $C_6H_8O_4$ = $\begin{matrix}OC-CH_2\\H_2C-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen.

2.4-Dichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) bezw. 2.4-Dichlor-cyclopenten-(3)-diol-(1.3)-carbonsäure-(1) (?) $C_6H_6O_4Cl_2$ = $\begin{matrix}OC-CHCl\\ClHC-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ (?) bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C-CHCl\\ClC-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ (?). *B.* Aus 2.2.4-Trichlor-

cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (s. u.) in Wasser mit Natriumamalgam (HANTZSCH, *B.* **20**, 2785; **22**, 1248). — Prismen. F: 176—177° (H., *B.* **20**, 2786). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser und einem Überschuß von Brom auf 100° Chlorpentabromaceton $CClBr_2 \cdot CO \cdot CBr_3$ (Bd. 1, S. 660) (H., *B.* **22**, 1255). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 6-Chlor-hexen-(3)-dion-(2.5)-säure-(1) (?) (Bd. III, S. 763) (H., *B.* **22**, 1258). Bei vorsichtigem Erwärmen mit konz. Natronlauge bis zum Eintritt der Reaktion erhält man das Natriumsalz der 4-Chlor-cyclopentandion-(2.3)-carbonsäure-(1) (?) (S. 792) (H., *B.* **20**, 2786; **22**, 1251). Bei längerem Erhitzen mit konz. Natronlauge auf etwa 100° entsteht das Natriumsalz des Chlorglutacondialdehyds (Bd. 1, S. 803) (H., *B.* **20**, 2787; DIECKMANN, *B.* **35**, 3202, 3205; ZINCKE, *A.* **339**, 195). Gibt mit Essigsäureanhydrid ein bei 132—134° schmelzendes Acetat (H., *B.* **20**, 2786). — Ammoniumsalz. Zersetzt sich bei 185° (H., *B.* **20**, 2786).

Methylester $C_7H_8O_4Cl_2 = C_5H_5O_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (HOFFMANN, *B.* **22**, 1265). — Tafeln (aus Alkohol). F: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 130° entsteht 3-Chlor-5.6-dioxy-2-chlormethyl-pyridin (?) (Syst. No. 3134).

2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) bezw. **2.2.4-Trichlor-cyclopenten-(3)-diol-(1.3)-carbonsäure-(1) (?)** $C_6H_5O_4Cl_3$ =
$\begin{matrix} OC-CCl_2 \\ | \\ ClHC-CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$ (?) bezw. $\begin{matrix} HO \cdot C-CCl_2 \\ \| \\ ClC-CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkal. Lösung von Phenol oder 2.4.6-Trichlor-phenol (HANTZSCH, *B.* **20**, 2781; **22**, 1238). — Zur *Darst.* aus Phenol in Natronlauge durch Chlor vgl. HOFFMANN, *B.* **22**, 1264. — Nädelchen (aus Wasser). Wurde in einem Falle mit 4 Mol. Krystallwasser erhalten (HA., *B.* **20**, 2782). Schmilzt wasserfrei bei 176—177° unter Zersetzung (HA., *B.* **20**, 2782). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (HA., *B.* **20**, 2782). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,9 - 10^{-3}$ (OSTWALD, vgl. HA., *B.* **22**, 2832). — Gibt beim Erhitzen mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr im Wasserbade 3.3.5-Trichlor-6-brom-cyclohexantrion-(1.2.4) (?) (Bd. VII, S. 854) (HA., *B.* **22**, 2829). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° erfolgt Zerfall in Kohlensäure, Oxalsäure und $CCl_2Br \cdot CO \cdot CBr_3$ (Bd. 1, S. 659) (HA., *B.* **22**, 1254). Gibt in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam 2.4-Dichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (S. 943) (HA., *B.* **20**, 2785; **22**, 1248). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff (HA., *B.* **20**, 2782). Gibt mit konz. Schwefelsäure 6.6-Dichlor-hexen-(3)-dion-(2.5)-säure-(1) (?) (Bd. III, S. 763) (HA., *B.* **22**, 1256). Wird durch Alkalien zersetzt (HA., *B.* **20**, 2784). Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser das Bariumsalz der Cyclopentandiol-(3.5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1) (?) (S. 1013) (HA., *B.* **20**, 2792). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetat der 2.2.4-Trichlor-cyclopenten-(3)-diol-(1.3)-carbonsäure-(1) (?) (S. 375) (HA., *B.* **20**, 2784). — Ammoniumsalz $NH_4C_6H_4O_4Cl_3 + 2H_2O$. Rhombisch bipyramidal (BECKENKAMP, *Z. Kr.* **40**, 597; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 462). Zersetzt sich bei 123°; schwer löslich in Wasser, kaum in Alkohol (HA., *B.* **20**, 2783).

Methylester $C_7H_7O_4Cl_3 = C_5H_4O_2Cl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (HANTZSCH, *B.* **20**, 2783). — Nadeln. F: 126° (HA.). — Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 80° 3-Chlor-5.6-dioxy-2-dichlormethyl-pyridin (?) (Syst. No. 3134) (HOFFMANN, *B.* **22**, 1266).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_{14}O_4$.

1. ***2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_4$ = $(HO)(CH_3)C < \begin{matrix} CO \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$ und ***2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(5)-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{14}O_4 = (HO)(CH_3)C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CO \text{———} CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CO_2H$. Es ist unentschieden, ob die unter a) und b) aufgeführten zwei Säuren je einer der obigen Strukturformeln entsprechen oder ob sie strukturgleich sind und als Diastereoisomere entweder der ersten oder der zweiten Struktur aufzufassen sind.

a) 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(3 oder 5)-carbonsäure-(1) aus Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure A (vgl. Bd. IX, S. 53). *B.* Aus Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure A durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Na_2CO_3-Lösung (PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1393). — Öl. Leicht löslich in Wasser. — Gibt eine Fällung mit essigsaurem Phenylhydrazin. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 entsteht eine ölige, nicht krystallisierende Ketosäure.

b) 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(3 oder 5)-carbonsäure-(1) aus Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure D (vgl. Bd. IX, S. 54). *B.* Aus Tetrahydro-asymm.-m-xylylsäure durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1389). — Hellgelbes Öl. Leicht löslich in Wasser. — Bei Oxydation mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 entsteht ε-Oxo-γ-methyl-hexan-α.β-dicarbonsäure (?) (Bd. III, S. 817, No. 5).

2. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentanol-(5)-on-(4)-carbonsäure-(2) (?)*** $C_9H_{14}O_4$ = $\begin{array}{l}OC\text{——}CH_2\\ (HO)(CH_3)\dot{C}\cdot C(CH_3)_2\end{array}>CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation der linksdrehenden α-Campholytsäure (Bd. IX, S. 60) mit Permanganat (TIEMANN, *B.* **33**, 2940). — Säulen (aus Essigester). F: 192° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. ***1.2.2-Trimethyl-cyclohexanol-(3 oder 5)-on-(4)-carbonsäure-(1), Oxycamphonsäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $OC<\begin{array}{l}CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\\ CH_2\text{———}CH_2\end{array}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $OC<\begin{array}{l}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\ CH(OH)\cdot CH_2\end{array}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Lacton (Syst. No. 2476) entsteht aus dem Lacton der 3.4- oder 4.5-Dibrom-1.2.2-trimethyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) („Dibrom-campholid", Syst. No. 2460) bei kurzem Kochen mit (nicht überschüssigem) alkoh. Kali, das portionenweise zugefügt wird; man verseift das Lacton durch Erhitzen mit Barytwasser (FORSTER, *Soc.* **69**, 43). Die Oxycamphonsäure erhält man leichter durch Kochen von „Dibromcampholid" mit gesättigtem Barytwasser; man engt ein, übersättigt mit HCl und schüttelt mit Äther aus (F.). — Kleine Rhomboeder (aus Äther + Ligroin). F: 203° (Gasentwicklung). Unlöslich in Ligroin, sonst in organischen Mitteln äußerst leicht löslich, sehr leicht löslich auch in Wasser. — $Ba(C_{10}H_{15}O_4)_2$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(3)-on-(4)-carbonsäure-(2), Oxyketodihydrocyclogeraniumsäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $H_2C<\begin{array}{l}CO\cdot C(CH_3)(OH)\\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{array}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von α-Cyclogeraniumsäure (Bd. IX, S. 65), neben Dioxy-dihydro-α-cyclogeraniumsäure (S. 373) und Isogeronsäure (Bd. III, S. 716) (TIEMANN, *B.* **33**, 3714). — Prismen. F: 145°. — Liefert bei der Oxydation mit 1 Mol.-Gew. Chromsäure Isogeronsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_4N_3$ = $H_2C<\begin{array}{l}C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3)(OH)\\ CH_2\text{————————}C(CH_3)_2\end{array}>CH\cdot CO_2H$. F: 216° (TIEMANN, *B.* **33**, 3716).

4. Oxyketodihydrochaulmoograsäure $C_{18}H_{32}O_4$ =

$$\begin{array}{l}HO\cdot HC - CO\\ H_2\dot{C}-CH_2\end{array}>CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H \text{ bezw. } \begin{array}{l}HO\cdot HC-C(OH)\\ H_2C\text{——}CH_2\end{array}>C\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H.$$

Methylester $C_{19}H_{34}O_4 = C_5H_7O_2\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Man oxydiert Chaulmoograsäure (Bd. IX, S. 80) in alkal. Lösung mit $KMnO_4$ (entsprechend 4 Atomen aktiven Sauerstoff), führt die erhaltenen Säuren in die Methylester über und fraktioniert (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 567). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 64°. Optisch inaktiv. — Liefert bei der Behandlung mit Natronlauge nicht die zugehörige Säure, sondern eine Lactonsäure $C_{18}H_{32}O_4$ (s. u.).

Lactonsäure $C_{18}H_{32}O_4$. *B.* Aus Oxyketodihydrochaulmoograsäure-methylester durch Natronlauge (B., P., *Soc.* **91**, 567). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Sehr leicht löslich in Essigester, weniger löslich in Alkohol. Optisch inaktiv.

Semicarbazon des Oxyketodihydrochaulmoograsäure-methylesters $C_{20}H_{37}O_4N_3$ = $C_5H_6(OH)(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (B., P., *Soc.* **91**, 567).

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Cyclopentenolon-carbonsäure $C_6H_6O_4$ = $\begin{array}{l}HC-CO\\ HC\cdot CH_2\end{array}>C<\begin{array}{l}OH\\ CO_2H\end{array}$ oder

$$\begin{array}{l}HC=CH\\ OC\cdot CH_2\end{array}>C<\begin{array}{l}OH\\ CO_2H\end{array} \text{ oder } \begin{array}{l}HC:CH\\ H_2\dot{C}\cdot CO\end{array}>C<\begin{array}{l}OH\\ CO_2H\end{array}.$$

Tetrachlorcyclopentenoloncarbonsäure-amid $C_6H_3O_3NCl_4$ = $\begin{matrix}ClC—CO \\ ClC·CCl_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH \\ CO·NH_2\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}ClC=CCl \\ OC·CCl_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH \\ CO·NH_2\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}ClC:CCl \\ Cl_2C·CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH \\ CO·NH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen des Nitrils der Hexachlor-cyclopenten-(3 oder 2)-ol-(1)-carbonsäure-(1) (S. 29) mit konz. Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung; man fällt mit Eiswasser (ZINCKE, KÜSTER, *B.* **23**, 2219). — Asbestartige Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 198—200° (Zers.). Sehr schwer löslich in Ligroin, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Natron spaltet Ammoniak ab.

2. 1.3-Dimethyl-cyclobuten-(2)-ol-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1) bezw. **1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4)-carbonsäure-(1)** $C_7H_8O_4$ = $CH_3·C<\begin{matrix}C(OH) \\ CO\end{matrix}>C(CH_3)·CO_2H$ bezw. $CH_3·HC<\begin{matrix}CO \\ CO\end{matrix}>C(CH_3)·CO_2H$ s. S. 793.

3. 2-Methyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) bezw. **2-Methyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)** $C_8H_{10}O_4$ = $HO·C<\begin{matrix}CH_2·CH(CH_3) \\ CH——CO\end{matrix}>CH·CO_2H$ bezw. $OC<\begin{matrix}CH_2·CH(CH_3) \\ CH_2——CO\end{matrix}>CH·CO_2H$, **Methyldihydroresorcylsäure** s. S. 793.

4. 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(5)-on-(3)-carbonsäure-(2) bezw. **1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(2)** $C_9H_{12}O_4$ = $HO·C<\begin{matrix}CH——CO \\ CH_2·C(CH_3)_2\end{matrix}>CH·CO_2H$ bezw. $OC<\begin{matrix}CH_2——CO \\ CH_2·C(CH_3)_2\end{matrix}>CH·CO_2H$, **Dimethyldihydroresorcylsäure** s. S. 794.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$.

1. ***2-Methoäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***2-Methoäthyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $HO·C<\begin{matrix}CH_2·CH[CH(CH_3)_2] \\ CH——CO\end{matrix}>CH·CO_2H$ bezw. $OC<\begin{matrix}CH_2·CH[CH(CH_3)_2] \\ CH_2——CO\end{matrix}>CH·CO_2H$, *Isopropyldihydroresorcylsäure* s. S. 795.

2. ***1.2.2-Trimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***1.2.2-Trimethyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $HO·C<\begin{matrix}CH_2·C(CH_3)_2 \\ CH——CO\end{matrix}>C(CH_3)·CO_2H$ bezw. $OC<\begin{matrix}CH_2·C(CH_3)_2 \\ CH_2——CO\end{matrix}>C(CH_3)·CO_2H$, *Trimethyldihydroresorcylsäure* s. S. 795.

6. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-on-(2)-carbonsäure-(3), Camphanol-(3)-on-(2)-carbonsäure-(3), 3-Oxy-campher-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{16}O_4$ (s. Formel I) [vielleicht auch 2-Oxy-2.3-oxido-camphan-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{16}O_4$ (s. Formel II) (BREDT, SANDKUHL, *A.* **366**, 37; BREDT, Privat-Mitteilung)]. *B.* Durch mehrtägiges Kochen des Nitrils (S. 947) mit Salzsäure oder durch Erhitzen des Amids (S. 947) mit konz. Bromwasserstoffsäure (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **79**, 383). Entsteht neben

I. $\begin{matrix}H_2C·C(CH_3)—CO \\ \mid \quad C(CH_3)_2 \quad \mid \\ H_2C·CH——C(OH)·CO_2H\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}H_2C·C(CH_3)—C·OH \\ \mid \quad C(CH_3)_2 \quad \mid>O \\ H_2C·CH——C·CO_2H\end{matrix}$

Camphersäure und anderen Säuren bei der Oxydation der Bornylencarbonsäuren (Bd. IX, S. 88) mit $2^1/_2$%iger $KMnO_4$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (B., S.). — Blättchen (aus Wasser), rhombische Nadeln oder Prismen (aus Essigester + Petroläther). F: 207—208° (Zers.) (L., CH.), 208—209° (B., S.). Fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Essigester, Aceton (L., CH.). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Abspaltung von CO_2 in α-Oxy-campher (Bd. VIII, S. 11) über (L., CH.). Beim Erhitzen mit PbO_2 und verd. Essigsäure entsteht Campherchinon (Bd. VII, S. 581) (L., CH.). Reagiert nicht mit Hydroxylamin und nicht mit Semicarbazid (L., CH.). — $Ca(C_{11}H_{15}O_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (B., S.).

Acetat $C_{13}H_{18}O_5 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H}$ bezw. $C_8H_{14}\langle{}^{C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}_{C\cdot CO_2H}\rangle O$. *B.* Aus 3-Oxy-campher-carbonsäure-(3) (S. 946) mit Acetylchlorid (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **79**, 385). — Nädelchen (aus Essigester-Petroläther). F: 85—86°. Praktisch unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Petroläther, mäßig in kaltem Benzol, leicht in Chloroform, Alkohol, Aceton, Eisessig. — Spaltet beim Erhitzen über 150° CO_2 ab.

Amid $C_{11}H_{17}O_3N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(OH)\cdot CO\cdot NH_2}$ bezw. $C_8H_{14}\langle{}^{C\cdot OH}_{C\cdot CO\cdot NH_2}\rangle O$. *B.* Beim Eingießen einer Lösung von 3-Oxy-3-cyan-campher (s. u.) in konz. Schwefelsäure in die doppelte Menge rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **79**, 382). — Rhombische Prismen (aus Aceton). F: 235—240°. Unlöslich in Petroläther, ziemlich schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol.

Nitril, 3-Oxy-3-cyan-campher, Campherchinoncyanhydrin $C_{11}H_{15}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(OH)\cdot CN}$ bezw. $C_8H_{14}\langle{}^{C\cdot OH}_{C\cdot CN}\rangle O$. *B.* Aus 5 g Campherchinon (Bd. VII, S. 581) und 15 g gepulvertem Kaliumcyanid unter Äther beim Zusatz von Eisessig unter starker Kühlung (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **79**, 381). — Sechsseitige rhombische Platten (aus Petroläther). F: 197—198° (Zers.). — Gibt mit rauchender Schwefelsäure das entsprechende Amid (s. o.). — $KC_{11}H_{14}O_2N + x H_2O$. *B.* Aus Campherchinon, am besten gelöst in Chloroform, und wäßr. KCN-Lösung bei 0° (L., *Soc.* **83**, 996, 1003; **85**, 1210). — Farblose rechtwinklige Platten (aus eiskaltem KCN-haltigem Wasser). Gibt mit eiskaltem Wasser eine klare Lösung, die beim Erwärmen oder beim Einleiten von CO_2 oder HCN unter Ausscheidung von 3-Oxy-3-cyan-campher zersetzt werden.

7. 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)-glykolsäure-(3), {3-Oxo-4.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptyl-(2)}-glykolsäure, Campheryl-(3)-glykolsäure

$C_{12}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C\cdot C(CH_3)\text{—}CO \\ \quad\;\; C(CH_3)_2 \\ H_2C\cdot CH\text{——}CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H \end{array}$$

Nitril, 3-[Oxy-cyan-methyl]-campher, Campheryl-(3)-formaldehyd-cyanhydrin $C_{12}H_{17}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot CH(OH)\cdot CN}$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. KCN in die auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) in der doppelten Menge Eisessig; man läßt 12 Stdn. bei 0° stehen, verdünnt dann mit Wasser, neutralisiert mit Natron und schüttelt mit Äther aus (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 387). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroin). F: 122—123°. — Zerfällt bei der Destillation oder beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge in HCN und 3-Oxymethylen-campher. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 3-Cyanmethylen-campher (S. 653).

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4)-essigsäure-(1), [1-Oxy-4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yl-(1)]-essigsäure, Chinol-essigsäure-(4)[1]

$$C_8H_8O_4 = OC\langle{}^{CH:CH}_{CH:CH}\rangle C\langle{}^{OH}_{CH_2\cdot CO_2H}$$

{[2.3.5.6-Tetrachlor-1-oxy-4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yl-(1)]-essigsäure}-nitril, [2.3.5.6-Tetrachlor-chinol-essigsäure-(4)]-nitril $C_8H_3O_2NCl_4 = OC\langle{}^{CCl:CCl}_{CCl:CCl}\rangle C\langle{}^{OH}_{CH_2\cdot CN}$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylcyanid (S. 192) durch vorsichtiges Erwärmen mit 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,51) (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **349**, 104). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). F: 200—202° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, ziemlich schwer in Benzol; löslich in Alkali.

[1]) Bezifferung des Chinols in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 16.

Acetat $C_{10}H_5O_3NCl_4 = OC{<}\frac{CCl:CCl}{CCl:CCl}{>}C{<}\frac{O\cdot CO\cdot CH_3}{CH_2\cdot CN}$. *B.* Aus [2.3.5.6-Tetrachlor-chinol-essigsäure-(4)]-nitril mit Acetylchlorid (Z., B., *A.* **349**, 105). — Säulenförmige Krystalle (aus Benzol). F: 168° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin.

{[2.3.5.6-Tetrabrom-1-oxy-4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yl-(1)]-essigsäure}-nitril, [2.3.5.6-Tetrabrom-chinol-essigsäure-(4)]-nitril $C_8H_3O_2NBr_4 = OC{<}\frac{CBr:CBr}{CBr:CBr}{>}C{<}\frac{OH}{CH_2\cdot CN}$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylcyanid beim Erwärmen mit 4 Tln. Salpetersäure (D: 1,51) (Z., B., *A.* **343**, 113). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig) oder Prismen (aus Toluol). F: 209—211°. Ziemlich schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol.

2. **{3-Oxo-4.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptyliden-(2)}-glykolsäure, Campheryliden-(3)-glykolsäure** $C_{12}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Campheryl-(3)-glyoxylsäure, „Campheroxalsäure", S. 796.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{——}C:C(OH)\cdot CO_2H \end{array}$$

Methyläthersäure, „Methylcampheroxalsäure" $C_{13}H_{18}O_4 = C_8H_{14}{<}\frac{CO}{C:C(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H}$. *B.* Aus ihrem Äthylester (s. u.) durch Verseifung (TINGLE, *Am. Soc.* **23**, 391). — Sechsseitige Prismen oder Platten (aus Ligroin). F: 95—96°. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol keine Färbung. — Geht an der Luft allmählich in Campheroxalsäure über.

Acetat, „Acetylcampheroxalsäure" $C_{14}H_{18}O_5 = C_8H_{14}{<}\frac{CO}{C:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H}$. *B.* Beim Kochen von Campheroxalsäure (S. 796) mit Essigsäureanhydrid, neben anderen Verbindungen (TINGLE, *Am.* **20**, 324). — Farblose Nadeln (aus Chloroform-Ligroin). F: 133,5° bis 134,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Wasser; leicht löslich in Soda.

Äthylester der Methyläthersäure, „Methylcampheroxalsäure-äthylester" $C_{15}H_{22}O_4 = C_8H_{14}{<}\frac{CO}{C:C(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Campheroxalsäureäthylester (S. 800) beim Erhitzen mit Silberoxyd und Methyljodid (TINGLE, *Am. Soc.* **23**, 390). — Öl.

3. **Hydrosantonsäure** $C_{15}H_{22}O_4$, s. nebenstehends Formeln. Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, Santonina e suoi derivati [Rom 1904], S. 52, 53; vgl. indessen HARRIES, STÄHLER, *B.* **37**, 259. — *B.* Beim Behandeln von santonsaurem Natrium mit $5^0/_0$igem Natriumamalgam (CANNIZZARO, *G.* **6**, 341). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch (bisphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **6**, 350; *Z. Kr.* **2**, 613; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 473). Schmilzt unter Zersetzung gegen 170°; in Alkohol und Äther weniger löslich als Santonsäure (S. 804); ist rechtsdrehend (CAN.). — Wird von Silberoxyd zu Metasantonsäure (S. 811) oxydiert (CAN.). Geht beim Erhitzen mit der vierfachen Menge Eisessig im geschlossenen Rohr auf 140—150° in Hydrosantonid (Syst. No. 2510) über (CAN., VALENTE, *G.* **8**, 317). Beim Behandeln mit einem Überschuß von Acetylchlorid entsteht Acetylhydrosantonid (Syst. No. 2510), mit Benzoylchlorid Benzoylhydrosantonid (Syst. No. 2510) (CAN.). — $NaC_{15}H_{21}O_4 + 3H_2O$. Krystalle. Rhombisch (bisphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **6**, 353; *Z. Kr.* **2**, 614; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 474). Verliert im Vakuum einen Teil seines Krystallwassers (CAN.). — $KC_{15}H_{21}O_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin (sphenoidisch) (STRÜVER, *G.* **6**, 355; *Z. Kr.* **2**, 615; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 473). Verwittert beim Trocknen im Vakuum (CAN.).

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ H_2C{\diagup}C{\diagdown}CH{\diagup}CH_2{\diagdown}CO \\ HO\cdot HC{\diagdown}C{\diagup}CH{\diagdown}CH_2{\diagup}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ \qquad\quad CH_3 \end{array} \quad \text{bezw.}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ H_2C{\diagup}C{\diagdown}CH{\diagup}CH_2{\diagdown}C\cdot OH \\ HO\cdot HC{\diagdown}C{\diagup}CH{\diagdown}CH_2{\diagup}C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Hydrosantonsäure-methylester $C_{16}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C_{10}H_{11}O_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei der Behandlung von Santonsäuremethylester (S. 809) mit $2^1/_2{}^0/_0$igem Natriumamalgam in Methylalkohol (HARRIES, STÄHLER, *B.* **37**, 260). Beim Kochen von Hydrosantonsäure

mit verd. methylalkoholischer Schwefelsäure (H., St.). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 111° bis 114°. — Wird durch alkoh. Kalilauge verseift. Reagiert nicht mit Hydroxylamin. Bei 3-stdg. Kochen von 2 g Hydrosantonsäuremethylester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink entsteht Diacetylhydrosantonsäuremethylester (S. 434).

Hydrosantonid $C_{15}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel, s. Syst. No. 2510.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H_2C\!<\!C\!>\!CH\!-\!CH_2\!-\!C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!O \\ HO\cdot HC\!-\!C\!-\!CH\!-\!CH_2\!-\!C\cdot CH(CH_3)\cdot CO \\ CH_3 \end{array}$$

Hydrosantonsäure-amid (?) $C_{15}H_{23}O_3N = (CH_3)_2C_{10}H_{11}O_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Acetyl- oder Benzoylhydrosantonid (Syst. No. 2510) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120—130°, neben Acetamid bezw. Benzamid (Cannizzaro, *G.* **6**, 344). — Krystallinische Flocken (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Etwas löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Äther.

4. Oxy-oxo-carbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ s. unter den Umwandlungsprodukten des Cholesterins, Syst. No. 4729 c.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. ***2-Oxy-α-oxo-phenylessigsäure, 2-Oxy-benzoylameisensäure, Salicoylameisensäure, 2-Oxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert die Verbindung $C_6H_4<\substack{C(OH)\\O}>C\cdot C<\substack{C(OH)\\O}>C_6H_4$ (Syst. No. 2724) mit CrO_3 in Eisessig zu dem Lacton der 2-Oxy-phenylglyoxylsäure (2.3-Dioxo-cumaran, Syst. No. 2479) und kocht dieses 2 Minuten mit verd. Salzsäure (Stoermer, *B.* **42**, 201). Durch Kochen von 1 g 3-Oxo-2-oximino-cumaran $C_6H_4<\substack{CO\\O}>C:N\cdot OH$ (Syst. No. 2479) mit 20 g konz. Salzsäure bis zur Lösung (St., Kahlert, *B.* **35**, 1645). Man löst Isatin (Syst. No. 3206) in etwas überschüssiger verd. Natronlauge, fügt zu der so erhaltenen Lösung von Isatinsäure die berechnete Menge $NaNO_2$, kühlt mit Eiswasser, trägt in überschüssige, stark gekühlte, verd. Schwefelsäure ein und erwärmt die Diazolösung langsam auf ca. 60° (Baeyer, Fritsch, *B.* **17**, 973). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). Scheidet sich aus wasserhaltigem Äther in gelben Tafeln von der Zusammensetzung $C_8H_6O_4 + H_2O$ ab, die bei 41—42° schmelzen und rasch verwittern (Fritsch, *B.* **35**, 4346). Schmilzt wasserfrei bei 56—57° (St., *B.* **42**, 201). Löst sich in Alkalien und Sodalösung mit gelber Farbe (St., K.). — Zerfällt bei der Destillation in CO und Salicylsäure (Schad, *B.* **26**, 221). Läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkal. Lösung und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure in 2.5-Dioxy-phenylglyoxylsäure (S. 988) überführen (Neubauer, Flatow, *H.* **52**, 393). Liefert in alkal. Lösung mit Natriumamalgam 2-Oxy-mandelsäure (S. 410) (B., Fr.). Wird bei längerem Kochen mit Natronlauge teilweise unter Bildung von CO_2 und Salicylaldehyd zersetzt (St., K.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine intensive tiefblaue Färbung; färbt sich mit $FeCl_3$ violettrot (St., K.).

2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_8O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure-amid bei 4—5-tägigem Stehen mit 38%iger Salzsäure bei höchstens 15° (Anschütz, *A.* **368**, 85). — Farblose Nadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_5 + H_2O$; besitzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser oder aus Chloroform + Petroläther die gleiche Zusammensetzung; schmilzt bei 101—106°; wird bei vorsichtigem Erhitzen auf 90° wasserfrei. Die wasserfreie Säure ist matt weiß; schmilzt bei 134,5—135,5° und nimmt sehr leicht wieder 1 Mol. H_2O auf. Die wasserhaltige Säure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, schwer in Petroläther. 2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure gibt mit $FeCl_3$ violettrote, bei starker Verdünnung in Rotbraun umschlagende Färbung. — $NaC_{10}H_7O_5$. Körniger Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $AgC_{10}H_7O_5$. Weißer Niederschlag.

2-Oxy-α-oximino-phenylessigsäure, 2-Oxy-phenylglyoxylsäure-oxim $C_8H_7O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-phenylglyoxylsäure und Hydroxylamin in Gegenwart von etwas Salzsäure (Stoermer, Kahlert, *B.* **35**, 1645). Durch kurzes Kochen von 3-Oxo-2-oximino-cumaran und verd. Salzsäure (St., K.). — Nadeln.

F: 149° (Gasentwicklung). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser. Färbt sich mit $FeCl_3$ kermesbraun.

2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure mit Methyljodid (ANSCHÜTZ, *A.* **368**, 87). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 109—110°. Leicht löslich in heißem Methylalkohol und Alkohol.

2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure-amid $C_{10}H_9O_4N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure-nitril mit konz. Schwefelsäure beim 24-stdg. Stehen bei höchstens 20° oder besser in Eisessig mit rauchender Salzsäure bei 5-tägigem Stehen bei höchstens 20° (ANSCHÜTZ, *A.* **368**, 83). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, sehr wenig in Äther. Die heiße wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. — Liefert mit Salzsäure 2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure. Wird durch längeres Kochen mit Wasser unter Bildung von Salicylsäure gespalten.

2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure-nitril, 2-Acetoxy-benzoylcyanid, Acetylsalicoylcyanid $C_{10}H_7O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus gleichen Mengen Acetylsalicylsäurechlorid und trocknem Silbercyanid beim Erhitzen auf 80—90° und schließlich auf 100° bis 120° (ANSCHÜTZ, *A.* **368**, 81). — Tafeln (aus Eisessig). Monoklin (TRAUBE, *A.* **368**, 82). F: 110—111°; Kp_{14}: 149—151° (A.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther, leicht in heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer löslich in Petroläther (A.). Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe (A.). Die konz. heiße wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung, die beim Erkalten in Violettrot umschlägt (A.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit thiophenhaltigem Benzol gelbgrün (A.). — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser (A.). Gibt in Eisessig mit rauchender Salzsäure 2-Acetoxy-phenylglyoxylsäure-amid (s. o.) (A.). Dieselbe Verbindung entsteht neben Salicylsäure bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (A.). Beim Kochen mit Natronlauge wird unter Entwicklung von CO Salicylsäure gebildet (A.).

2-[Carboxymethyl-mercapto]-phenylglyoxylsäure, [S-Phenyl-thioglykolsäure]-o-oxalylsäure, 2-Sulfhydryl-phenylglyoxylsäure-S-essigsäure $C_{10}H_8O_5S = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Thionaphthenchinon $C_6H_4<\underset{S}{\overset{CO}{}}>CO$ (Syst. No. 2479) in Sodalösung mit sodaalkalischer Chloressigsäurelösung (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, KOENIGER, *B.* **41**, 237). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 168—169° (Aufschäumen). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, kaum löslich in Benzol und Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure CO und Thiosalicylsäure-S-essigsäure (S. 129). Liefert beim Kochen mit starker Natronlauge Thionaphthen-dicarbonsäure-(2.3) $C_6H_4<\underset{S}{\overset{C(CO_2H)}{}}>C\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2598). Gibt mit Phenylhydrazin ein gelbes Phenylhydrazon.

2. ***3-Oxy-α-oxo-phenylessigsäure, 3-Oxy-benzoylameisensäure, 3-Oxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$.

3-Methoxy-phenylglyoxylsäure-nitril, 3-Methoxy-benzoylcyanid $C_9H_7O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoylchlorid (S. 140) in absol. Äther mit wasserfreier Blausäure und Pyridin (MAUTHNER, *B.* **42**, 192). — Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 111—112°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit verd. Alkalien 3-Methoxy-benzoesäure.

3. ***4-Oxy-α-oxo-phenylessigsäure, 4-Oxy-benzoylameisensäure, 4-Oxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von Anisoylameisensäure (s. u.) mit dem gleichen Gewicht KOH und 2 Tln. Wasser bei 170° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **19**, 75). Man stellt aus 2.4.6-Trinitro-diphenyläther (Bd. VI, S. 291), Äthoxalylchlorid und $AlCl_3$ die Verbindung $(O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ dar und verseift den rohen Ester mit alkoh. Kali (B., *Bl.* [3] **17**, 948). — Krystalle. F: 172—173°; löslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther (B., *Bl.* [3] **19**, 75). — Gibt bei der Destillation im Vakuum ein Gemenge von 4-Oxy-benzoesäure und 4-Oxy-benzaldehyd; beim Kochen mit Dimethylanilin entsteht 4-Oxy-benzaldehyd (B., *Bl.* [3] **17**, 948).

4-Methoxy-phenylglyoxylsäure, Anisoylameisensäure $C_9H_8O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Neben Anissäure beim Eintröpfeln einer Lösung von 28 g $KMnO_4$ in 1,5 l Wasser in ein kochendes Gemisch von 5 g Anethol (Bd. VI, S. 566), 500 ccm Wasser und einigen Tropfen Kalilauge (GARELLI, *G.* **20**, 693). Bei der Oxydation von 4-Methoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 87) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung in der Kälte (BOUGAULT, *C. r.* **132**, 783; *A. ch.* [7] **25**, 541). Neben Anissäure bei vorsichtiger Oxydation von 4-Methoxy-propiophenon

(Bd. VIII, S. 103) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (WALLACH, POND, *B.* **28**, 2716). Man läßt Äthoxalylchlorid auf Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ einwirken und verseift das erhaltene Gemisch von viel 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure-äthylester und wenig 3-Methoxy-phenylglyoxylsäure-äthylester (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 943, 944). Das Nitril entsteht aus Anisoylchlorid (S. 163) in absol. Äther durch wasserfreie Blausäure in Gegenwart von Pyridin; man erhält aus dem Nitril durch Einw. von rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur die 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure neben ihrem Amid (MAUTHNER, *B.* **42**, 191). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O, das schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch entweicht. Schmilzt wasserhaltig bei ca. 40° (BOUG.). Wasserfreie Nadeln (aus Benzol) (G.). Schmilzt wasserfrei bei 88—89° (BOUG.), 89° (G.), 93° (BOUV.; MA.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol (G.), schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Petroläther (BOUG.). — Gibt bei der trocknen Destillation hauptsächlich Anissäure (BOUV.). Wird von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung quantitativ zu Anissäure oxydiert (BOUG.). Kocht man 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure mit Anilin und destilliert das überschüssige Anilin im Vakuum ab, so erhält man unter Abspaltung von Wasser und Entwicklung von CO_2 ein Produkt, das durch kochende verd. Schwefelsäure unter Bildung von Anisaldehyd zerlegt wird (BOUV., *C. r.* **122**, 1543, 1544; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94018; *Frdl.* **4**, 128). — $NaC_9H_7O_4 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BOUG.). — $AgC_9H_7O_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (BOUG.). — $Ba(C_9H_7O_4)_2$. Schwer löslich (BOUG.).

Oxim, 4-Methoxy-α-oximino-phenylessigsäure $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus einer wäßr. Lösung der 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure mit salzsaurem Hydroxylamin beim Erwärmen auf 50—60° oder bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur (GARELLI, *G.* **21** II, 186). — Krystalle. F: 145—146° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zerfällt durch Säuren leicht in CO_2 und Anissäurenitril.

Amid $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salzsäure auf 4-Methoxy-benzoylcyanid im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur neben 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure (MAUTHNER, *B.* **42**, 191). — Nadeln (aus Benzol). F: 151—152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Nitril, 4-Methoxy-benzoylcyanid, Anisoylcyanid $C_9H_7O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CN$. *B.* s. bei 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure, S. 950. — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 63—64°; schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich (MAUTHNER, *B.* **42**, 191). — Wird durch rauchende Salzsäure im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur zu 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure und deren Amid verseift (M.).

4. ***5-Oxy-2¹-oxo-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5-Oxy-2-formyl-benzoesäure, Oxy-phthalaldehydsäure*** bezw. ***3.6-Dioxy-phthalid*** $C_8H_6O_4$ = $HO\cdot C_6H_3(CHO)(CO_2H)$ bezw. $HO\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CO}>O$. Über eine Bildung dieser Säure s. im Artikel 3-Oxy-4-formyl-benzoesäure (S. 954). — 5-Oxy-2-formyl-benzoesäure wurde nicht in reinem Zustande erhalten.

3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-formyl-benzoesäure, Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure bezw. **4.5.7-Tribrom-3.6-dioxy-phthalid** $C_8H_3O_4Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CHO)\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot C_6Br_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CO}>O$. *B.* Neben geringen Mengen 3.4.5.7-Tetrabrom-6-oxy-phthalid $HO\cdot C_6Br_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CHBr}{CO}>O$ (Syst. No. 2510) beim Erhitzen von 5 g 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-methylbenzoesäure (S. 216) mit 2 ccm Brom und 0,5 ccm Wasser im geschlossenen Rohr auf 130—140° (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 230). Aus 3.4.5.7-Tetrabrom-6-oxy-phthalid durch Alkalien oder Soda (Z., B., *A.* **361**, 229). — Farblose, bisweilen rötlich gefärbte Nädelchen (aus Tetrachloräthan), rundliche Aggregate (aus Eisessig). F: 238° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, heißem Eisessig, sehr wenig in Benzol und Wasser. Die Lösungen in Alkohol und Aceton fluorescieren. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Einw. von trocknem Brom [3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2532) (Z., B.). Das aus einer Lösung von Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure in 1 Äquivalent NaOH und etwas Methylalkohol durch $AgNO_3$ dargestellte Silbersalz gibt beim Kochen mit Methyljodid und Benzol die Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure (S. 952). Das aus einer Lösung von Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure in 2 Äquivalenten NaOH durch $AgNO_3$ dargestellte Silbersalz gibt beim Kochen mit Methyljodid und Benzol den normalen Ester der Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure (S. 952) neben geringen Mengen der Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure und des Pseudomethylesters der Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure $CH_3\cdot O\cdot C_6Br_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(O\cdot CH_3)}{CO}>O$ (Syst. No. 2531). Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure liefert bei gelindem Erwärmen mit Methyl-

alkohol und etwas konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure den Pseudomethylester der Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure $HO\cdot C_6Br_3<^{CH(O\cdot CH_3)}_{CO}>O$ (Syst. No. 2531). Gibt mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure 4.5.7-Tribrom-3.6-diacetoxy-phthalid $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3<^{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{CO}>O$ (Syst. No. 2531). Gibt in heißem Eisessig mit Anilin das Anil der Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure $HO\cdot C_6Br_3(C:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1657). Liefert in warmem Eisessig mit essigsaurem Phenylhydrazin Tribrom-oxy-phenyl-phthalazon von nebenstehender Formel (Syst. No. 3635).

[Formel: Benzolring mit Br, Br·, HO·, Br; CH⩵N, CO—N·C_6H_5]

3.4.6-Tribrom-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure, Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure $C_9H_5O_4Br_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6Br_3(CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Man löst Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure (S. 951) in 1 Äquivalent Natronlauge und etwas Methylalkohol, gibt Silbernitrat hinzu und kocht das hierbei erhaltene Silbersalz mit Methyljodid und Benzol (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 235). Entsteht auch durch partielle Verseifung des normalen Methylesters der Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure (s. u.) oder des Pseudomethylesters der Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure (Syst. No. 2531) (Z., B.). — Das aus dem Silbersalz erhaltene Präparat krystallisiert aus Benzol in Blättchen vom Schmelzpunkt 202—203°; das aus den beiden Dimethylderivaten erhaltene Präparat schmilzt, aus Benzol krystallisiert, bei 215° bis 216°. Wird die bei 202—203° schmelzende Form aus Methylalkohol umkrystallisiert, so erhält man Nadeln, die bei 216—218° schmelzen und bei Krystallisation aus Benzol wieder Blättchen, jedoch vom Schmelzpunkt 216—218° liefern. Leicht löslich in Methylalkohol, Eisessig, schwer in Benzol. Gibt mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure 4.5.7-Tribrom-6-methoxy-3-acetoxy-phthalid (Syst. No. 2531). Liefert mit Phenylhydrazin in heißer essigsaurer Lösung Tribrom-methoxy-phenyl-phthalazon $CH_3\cdot O\cdot C_6Br_3<^{CH:N}_{CO-N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3635). — Natriumsalz. Schwer löslich.

Pseudomethylester der Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure, 4.5.7-Tribrom-6-oxy-3-methoxy-phthalid $C_9H_5O_4Br_3 = HO\cdot C_6Br_3<^{CH(O\cdot CH_3)}_{CO}>O$ s. Syst. No. 2531.

3.4.6-Tribrom-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure-methylester, Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure-methylester $C_{10}H_7O_4Br_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6Br_3(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man löst Tribrom-oxy-phthalaldehydsäure (S. 951) in 2 Äquivalenten Natronlauge, gibt Silbernitrat hinzu und kocht das hierbei erhaltene Silbersalz mit Methyljodid und Benzol; daneben entstehen geringe Mengen der Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure (s. o.) und des Pseudomethylesters der Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure (Syst. No. 2531) (ZINCKE, BUFF, *A.* **361**, 234). — Prismen (aus Benzol-Benzin). F: 140—141°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig. — Läßt sich nicht ganz leicht verseifen und liefert dabei Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure. Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht der Pseudomethylester der Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure. Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure 4.5.7-Tribrom-6-methoxy-3-acetoxy-phthalid (Syst. No. 2531).

Pseudomethylester der Tribrom-methoxy-phthalaldehydsäure, 4.5.7-Tribrom-3.6-dimethoxy-phthalid $C_{10}H_7O_4Br_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6Br_3<^{CH(O\cdot CH_3)}_{CO}>O$ s. Syst. No. 2531.

Pseudomethylester der Tribrom-acetoxy-phthalaldehydsäure, 4.5.7-Tribrom-3-methoxy-6-acetoxy-phthalid $C_{11}H_7O_5Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3<^{CH(O\cdot CH_3)}_{CO}>O$ s. Syst. No. 2531.

4.5.7-Tribrom-6-methoxy-3-acetoxy-phthalid $C_{11}H_7O_5Br_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6Br_3<^{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{CO}>O$ s. Syst. No. 2531.

4.5.7-Tribrom-3.6-diacetoxy-phthalid $C_{12}H_7O_6Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3<^{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{CO}>O$ s. Syst. No. 2531.

5. ***2-Oxy-3¹-oxo-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxy-3-formyl-benzoesäure, 3-Formyl-salicylsäure***[1] $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 5-Formyl-salicylsäure beim Behandeln von Salicylsäure mit $CHCl_3$ und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 1268). — *Darst.* Man erhitzt 30 g Salicylsäure in 100 ccm Natronlauge (D: 1,35) mit 5—10 g Chloroform zum lebhaften Sieden; ist das Chloroform gelöst, so läßt man langsam neue Mengen $CHCl_3$ und

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, CHO]

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

später auch abwechselnd Natronlauge nachfließen, so daß in 4—5 Stunden 150 ccm Natronlauge und 45—46 g Chloroform verbraucht werden. Man neutralisiert dann mit HCl, filtriert von den harzigen Ausscheidungen ab, säuert darauf das Filtrat mit HCl stark an und schüttelt mit Äther aus; die äther. Auszüge konzentriert man etwas und schüttelt sie dann mit 80 bis 100 ccm Natriumdisulfitlösung (D: 1,35) und 40—50 ccm Wasser; die wäßr. Schicht wird abgehoben und auf je 100 ccm der angewandten Disulfitlösung mit einem Gemisch von 40 ccm konz. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Dadurch wird die 5-Formyl-salicylsäure gefällt; man filtriert die Lösung, sobald sie auf 60° erkaltet ist; das Filtrat schüttelt man mit Äther aus, verdunstet den Äther und löst den Rückstand in mäßig verd. Ammoniak; die schwach ammoniakalische Lösung wird mit $CuSO_4$ gefällt und darauf mit so viel überschüssigem Ammoniak versetzt, daß sich ein Teil des Niederschlages löst; man erhitzt zum Sieden; hierbei scheidet sich die 3-Formyl-salicylsäure als basisches Kupfersalz ab, während das Kupfersalz der 5-Formyl-salicylsäure gelöst bleibt (T., R., *B.* 10, 1563). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser); wird bei 100° wasserfrei; F: 179°; läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren; löslich in 15—16 Tln. Wasser bei 100° und in 1500 bis 1600 Tln. bei 23—25°; die alkoh. Lösung zeigt eine schwach blauviolette Fluorescenz; löst sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (T., R., *B.* 10, 1565). — Zerfällt beim Erhitzen auf 220° unter Bildung von CO_2 und Salicylaldehyd (T., R., *B.* 10, 1565). Gibt, in Natronlauge gelöst, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder mit Silberoxyd 2-Oxy-isophthalsäure (S. 501) (T., R., *B.* 10, 1570). Wird in wäßr. Suspension durch Natriumamalgam zu 3-Oxymethyl-salicylsäure (S. 420) reduziert (R., *B.* 11, 792). — Das neutrale Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk Salicylaldehyd (R., T., *B.* 9, 1273). 3-Formyl-salicylsäure geht beim Schmelzen mit Kali in 2-Oxy-isophthalsäure über (T., R., *B.* 10, 1570). Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 80950; *Frdl.* 4, 195. — Basisches Kupfersalz $CuC_8H_4O_4$ (bei 100°). Hellgrün. Unlöslich in wäßr. Ammoniak (T., R., *B.* 10, 1564).

Oxim, 3-Oximinomethyl-salicylsäure $C_8H_7O_4N = HO \cdot C_6H_3(CH:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen eines Gemisches von 3-Formyl-salicylsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (FÜRTH, *B.* 16, 2182). — Gelbliche Nädelchen (aus Wasser). F: 193°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

6. ***4-Oxy-3¹-oxo-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Oxy-3-formyl-benzoesäure*** $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben etwas 4-Oxy-benzaldehyd beim Kochen von 4-Oxy-benzoesäure mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 1274; T., R., *B.* 10, 1563). — Prismen (aus Wasser). F: 243—244°; sublimiert unzersetzt in Nadeln; wenig löslich in Chloroform und in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther; die wäßr. Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb, durch Eisenchlorid ziegelrot gefärbt (R., T., *B.* 9, 1275). — Gibt, in Natronlauge gelöst, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Oxy-isophthalsäure (S. 502) (T., R., *B.* 10, 1572). Wird in wäßr. Suspension durch Natriumamalgam zu 4-Oxy-3-oxymethyl-benzoesäure (S. 420) reduziert (R., *B.* 11, 792). Das neutrale Calciumsalz gibt beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk Salicylaldehyd und geringe Menge Phenol (R., T., *B.* 9, 1275). Geht beim Schmelzen mit Kali in 4-Oxy-isophthalsäure über (T., R., *B.* 10, 1572).

CO_2H — CHO — OH

7. ***6-Oxy-3¹-oxo-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-formyl-benzoesäure, 5-Formyl-salicylsäure***[1]) $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Salicylsäure, Chloroform und Natronlauge, neben 3-Formyl-salicylsäure (S. 952) (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 1271). Aus Salicylsäure durch Einw. von Formaldehyd in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminverbindung und Zersetzung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* 1900 I, 523). — *Darst.* s. im Artikel 3-Formyl-salicylsäure. — Nadeln. F: 248—249° (R., T., *B.* 9, 1271). Löslich in 145—150 Tln. Wasser bei 100° und in 2600—2700 Tln. bei 25° (T., R., *B.* 10, 1568). Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform (R., T., *B.* 9, 1271). Löst sich in Natronlauge farblos auf; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid tief kirschrot gefärbt (R., T., *B.* 9, 1271). — Gibt, in Natronlauge gelöst, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Oxy-isophthalsäure (S. 502) (T., R., *B.* 10, 1571). Wird in wäßr. Suspension durch Natriumamalgam zu 5-Oxymethyl-salicylsäure (S. 420) reduziert (R., *B.* 11, 791). Das neutrale Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk 4-Oxy-benzaldehyd neben wenig Phenol (R., T., *B.* 9, 1272). 5-Formyl-salicylsäure geht beim Schmelzen mit Kali in 4-Oxy-isophthalsäure über (T., R., *B.* 10, 1571). Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 80950; *Frdl.* 4, 195.

CO_2H — HO — CHO

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

Oxim, 5-Oximinomethyl-salicylsäure $C_8H_7O_4N = HO\cdot C_6H_3(CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Formyl-salicylsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (FÜRTH, *B.* **16**, 2182). — Nadeln mit 1 H_2O. F: 179°. In kochendem Wasser bedeutend schwieriger löslich als 3-Oximinomethyl-salicylsäure.

8. ***3-Oxy-4¹-oxo-4-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Oxy-4-formyl-benzoesäure*** $C_8H_6O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben nicht rein erhaltener 5-Oxy-2-formyl-benzoesäure (S. 951), wenn man eine Lösung von 28 g 3-Oxy-benzoesäure in 150 ccm 30%iger Natronlauge mit 35 g Chloroform 5 Std. kocht. Man destilliert das unverbrauchte Chloroform ab, säuert mit Salicylsäure an und läßt erkalten. Hierbei scheidet sich ein Gemisch von 3-Oxy-4-formyl-benzoesäure und unveränderte 3-Oxy-benzoesäure ab, während neben diesen beiden Säuren 5-Oxy-2-formyl-benzoesäure in Lösung bleibt. Man filtriert das Gemisch von 3-Oxy-4-formyl-benzoesäure und 3-Oxy-benzoesäure ab, löst es in Äther und schüttelt die äther. Lösung mit Natriumdisulfitlösung, die die 3-Oxy-4-formyl-benzoesäure aufnimmt. Man erwärmt die Disulfitlösung mit verd. Schwefelsäure; es scheidet sich die 3-Oxy-4-formyl-benzoesäure ab (TIEMANN, LANDSHOFF, *B.* **12**, 1334). — Nadeln. F: 234°. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Lösung in Natronlauge ist tief gelb gefärbt. — Gibt, in Natronlauge gelöst, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder feuchtem Silberoxyd Oxyterephthalsäure (S. 505). Das neutrale Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk fast ausschließlich Phenol. 3-Oxy-4-formyl-benzoesäure gibt beim Schmelzen mit KOH Oxyterephthalsäure. — $AgC_8H_5O_4$. Kann aus viel heißem Wasser umkrystallisiert werden.

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), OH (rechts), CHO (unten)]

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. ***β-Oxo-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-benzoylessigsäure, Salicoylessigsäure, 2-Oxy-β-oxo-hydrozimtsäure, 2-Oxy-acetophenon-ω-carbonsäure*** $C_9H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2-Methoxy-benzoylessigsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem zugehörigen Äthylester durch Verseifung mit verd. Natronlauge (TAHARA, *B.* **25**, 1307). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 68° unter Abspaltung von CO_2. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Methoxy-benzoylessigsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man trägt 6,4 g Natrium in ein Gemisch aus 50 g Methyläthersalicylsäureäthylester (S. 74), 24,5 g Essigsäureäthylester und etwas absol. Alkohol und erwärmt 18 Stdn. (TAHARA, *B.* **25**, 1306). — Öl. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 2-Methoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 85). Phenylhydrazin erzeugt 1-Phenyl-3-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3635).

2. ***β-Oxo-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-benzoylessigsäure, 4-Oxy-β-oxo-hydrozimtsäure, 4-Oxy-acetophenon-ω-carbonsäure*** $C_9H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4-Methoxy-benzoylessigsäure-äthylester, Anisoylessigsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Anisoyl-acetessigsäureäthylester (S. 1004) durch Schütteln mit dem doppelten Gewicht 10%igen Ammoniaks (SCHOONJANS, *C.* **1897** II, 616; vgl. WAHL, *C. r.* **148**, 353; *A. ch.* [8] **17**, 367). — Kp_{10-12}: 180—190° (Zers.) (W.). — Wird durch alkoh. Kalilauge schon in der Kälte in Essigsäure und Anissäure zerlegt (SCH.). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin 3-[4-Methoxy-phenyl]-isoxazolon (5) (Syst. No. 4300) (SCH.; W.). — $Cu(C_{12}H_{13}O_4)_2$. Olivgrüne Nadeln. Zersetzt sich bei 180° (SCH.).

3. ***α-Oxy-β-oxo-β-phenyl-propionsäure, Benzoylglykolsäure, α-Oxy-β-oxo-hydrozimtsäure, ω-Oxy-acetophenon-ω-carbonsäure*** $C_9H_8O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Stehen einer Lösung von α-Oximino-benzoylessigsäure-äthylester $C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 813) in Natronlauge (BAEYER, PERKIN, *B.* **16**, 2133) oder in Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **47**, 245). — Prismen (aus Wasser). F: 125° (P.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser (P.). — $AgC_9H_7O_4$. Niederschlag (B., P.; P.).

4. ***α-Oxo-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, 2-Oxy-phenylbrenztraubensäure, 2-Oxy-α-oxo-hydrozimtsäure*** bezw. ***α-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure, 2.α-Dioxy-zimtsäure, α-Oxy-o-cumarsäure*** $C_9H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ERLENMEYER jun., STADLIN, *A.* **337**, 289. — *B.* Beim Kochen von 3-Benzimino-cumarindihydrid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot C:N\cdot CO\cdot C_6H_5\\ O\text{——}CO\end{matrix}$

(Syst. No. 2479) oder von 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-oxazolon
$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C$——————CO
N:C(C_6H_5)·O (Syst. No. 4300) mit überschüssiger 50%iger Natronlauge (PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* **18**, 1185; vgl. ERLENMEYER jun., STADLIN, *A.* **337**, 289). Die freie Säure läßt sich nicht gewinnen, sondern geht sogleich in 3-Oxo-cumarindihydrid (Syst. No. 2479) über (E. jun., ST.). — Reduktion mit Natriumamalgam führt zu β-[2-Oxy-phenyl]-milchsäure (S. 426) (PL., W.). — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 6 H_2O$. Prismen (PL., W.).

α-Benzimino-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzimino-2-oxy-hydrozimtsäure bezw. **α-Benzamino-β-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure, α-Benzamino-2-oxy-zimtsäure, α-Benzamino-cumarsäure, Salicylalhippursäure** $C_{16}H_{13}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Bei ½-stdg. Erwärmen von 25 g hippursaurem Natrium mit 15 g Salicylaldehyd und 12,6 g Essigsäureanhydrid auf 100°; man gießt das Produkt in ½ l kaltes Wasser und verdunstet die filtrierte Lösung, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt durch Salzsäure; man kocht die freie Säure mit Ligroin aus und krystallisiert sie aus verd. Alkohol um (REBUFFAT, *G.* **19**, 49; vgl. ERLENMEYER jun., STADLIN, *A.* **337**, 287). Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-oxazolon (Syst. No. 4300) mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (E. jun., ST., *A.* **337**, 291). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Aufschäumen bei 195° (R.). Leicht löslich in Alkohol (R.; E. jun., ST.), schwer in Benzol, Äther, Chloroform (E. jun., ST.). — Acetylchlorid bewirkt in der Kälte die Umwandlung der Säure in 3-Benzimino-cumarindihydrid (Syst. No. 2479); beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht 2-Phenyl-4-[2-acetoxy-benzal]-oxazolon (Syst. No. 4300) (R.; vgl. E. jun., ST.).

α-Acetimino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure, α-Acetimino-2-methoxy-hydrozimtsäure bezw. **α-Acetamino-β-[2-methoxy-phenyl]-acrylsäure, α-Acetamino-2-methoxy-zimtsäure** $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-4-[2-methoxy-benzal]-oxazolon (Syst. No. 4300) beim Erwärmen mit Natronlauge bis zur Lösung (ERLENMEYER jun., BADE, *A.* **337**, 230). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 214° (Zers.). Schwer löslich in Wasser Äther, Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol.

α-Imino-β-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-propionsäure-amid bezw. **α-Amino-β-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-acrylsäure-amid** $C_9H_8O_2N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH:C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen von 3.6.8-Tribrom-cumarin (O:CO = 1:2) (Syst. No. 2464) mit alkoh. Ammoniak auf 70° (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 425). — Prismatische Körner. F: 184°.

5. ***α-Oxo-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure, 3-Oxy-phenylbrenztraubensäure, 3-Oxy-α-oxo-hydrozimtsäure*** $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$.

α-Benzimino-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzimino-3-oxy-hydrozimtsäure bezw. **α-Benzamino-β-[3-oxy-phenyl]-acrylsäure, α-Benzamino-3-oxy-zimtsäure, [3-Oxy-benzal]-hippursäure** $C_{16}H_{13}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-[3-acetoxy-benzal]-oxazolon (Syst. No. 4300) mit Natronlauge auf dem Wasserbade (ERLENMEYER jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 295). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204°. Sehr wenig löslich in Chloroform, Benzol, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser.

Äthylester $C_{18}H_{17}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus 2-Phenyl-4-[3-acetoxy-benzal]-oxazolon mit alkoh. Natronlauge (E. jun., W., *A.* **337**, 295). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 118°.

4-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure $C_{10}H_9O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-3-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 385) und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (REISSERT, *B.* **31**, 398; D. R. P. 94630; *C.* **1898** I, 296). — Hellgelbe Kryställchen (aus Eisessig), die 1 Mol. Krystalleisessig enthalten. F: 161°. Löst sich in Natronlauge mit tiefroter Farbe.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Alkohol (R., *B.* **31**, 398). — Gelbliche Krystalle. F: 142°.

6-Nitro-3-methoxy-phenylbrenztraubensäure $C_{10}H_9O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Kondensation von 6-Nitro-3-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 386) mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (R., SCHERK, *B.* **31**, 394). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 128°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Wasser. Die Alkalisalze lösen sich mit intensiv dunkelroter Farbe in Wasser.

6. ***α-Oxo-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure, 4-Oxy-α-oxo-hydrozimtsäure*** bezw. ***α-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, 4.α-Dioxy-zimtsäure, α-Oxy-p-cumarsäure*** $C_9H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$

bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert 4-Oxy-benzaldehyd mit Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat und spaltet das Reaktionsprodukt mit siedender starker Natronlauge; nach dem Erkalten wird mit Salzsäure die Benzoesäure gefällt und abgesaugt; aus dem Filtrat krystallisiert beim Stehen 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure aus (NEUBAUER, *C.* **1909** II, 50). — Aus heißem Wasser rhombenförmige Tafeln. F: 220°. Schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser, besser in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Essigester. — Mit der berechneten Menge Natriumamalgam wird die 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure zu β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (S. 426) reduziert. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung beim Kochen. Mit Eisenchlorid vorübergehend grüne Färbung. Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure über.

4-Methoxy-phenylbrenztraubensäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-4-[4-methoxy-benzal]-oxazolon (Syst. No. 4300) mit 10%iger Natronlauge (ERLENMEYER jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 299). — Prismen (aus Essigester). F: 186°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, schwer in Ligroin. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Gibt mit $FeCl_3$ intensive Grünfärbung. — Beim Stehen mit Benzaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure entsteht 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-furan-tetrahydrid $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC — CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ O\cdot CO\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2536).

α-Benzimino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzimino-4-oxy-hydrozimtsäure bezw. **α-Benzamino-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure, α-Benzamino-4-oxy-zimtsäure, [4-Oxy-benzal]-hippursäure** $C_{16}H_{13}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[4-acetoxy-benzal]-oxazolon (Syst. No. 4300) durch Einw. von Alkalien bei Wasserbadtemperatur (ERLENMEYER jun., HALSEY, *A.* **307**, 140). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228—229° (Zers.); schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol (E. jun., H.). — Wird durch Natriumamalgam zu Benzoyltyrosin (Syst. No. 1911) reduziert (E. jun., H.; E. FISCHER, *B.* **32**, 3639).

α-Benzimino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzimino-4-methoxy-hydrozimtsäure bezw. **α-Benzamino-β-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure, α-Benzamino-4-methoxy-zimtsäure, Anisalhippursäure** $C_{17}H_{15}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[4-methoxy-benzal]-oxazolon (Syst. No. 4300) mit Natronlauge auf dem Wasserbade (ERLENMEYER jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 296). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 225° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser.

Methylester $C_{18}H_{17}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[4-methoxy-benzal]-oxazolon mit methylalkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (E. jun., W., *A.* **337**, 297). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 153°.

Amid $C_{17}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[4-methoxy-benzal]-oxazolon mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade (E. jun., W., *A.* **337**, 297). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187°.

7. ***β-Oxy-α-oxo-β-phenyl-propionsäure, Phenyl-oxy-brenztraubensäure, β-Oxy-α-oxo-hydrozimtsäure*** $C_9H_8O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$.

β-Acetoxy-α-oxo-β-phenyl-propionsäure-nitril, Phenyl-acetoxy-brenztraubensäure-nitril $C_{11}H_9O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus Acetylmandelsäurechlorid (S. 203) beim Erhitzen mit der gleichen Menge trocknen Cyansilbers bis auf 120° (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* **368**, 77). — Nadeln (aus Ligroin). F: 52,5°. Kp_{10}: 150—151°. Leicht löslich in kaltem Ligroin und Chloroform. — Zersetzt sich an feuchter Luft unter Entwicklung von HCN. Liefert mit rauchender Salzsäure Mandelsäure.

8. ***2²-Oxy-2¹-oxo-2-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Oxyacetyl-benzoesäure, 2-Glykoloyl-benzoesäure, ω-Oxy-acetophenon-carbonsäure-(2)*** $C_9H_8O_4 = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

ω-Phenoxy-acetophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenoxymethylen-phthalid $C_6H_4\begin{matrix} < C{=}CH\cdot O\cdot C_6H_5 \\ < CO \end{matrix}\!>O$ (Syst. No. 2511) mit Kalilauge (GABRIEL, *B.* **14**, 923). — Nadeln. F: 110—110,5°. Die geschmolzene Säure erstarrt sehr langsam. — $AgC_{15}H_{11}O_4$. Flockiger Niederschlag.

9. ***4-Oxy-α-oxo-2-methyl-phenylessigsäure, 4-Oxy-2-methyl-benzoylameisensäure, 4-Oxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / HO– [Benzolring] –CO·CO_2H

4-Methoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Methoxy-2-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 111) durch Oxydation mit 2 Mol.-Gew. alkal. $KMnO_4$-Lösung (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 85°. Krystallisiert aus Wasser oder verd. Alkohol mit 1 H_2O. — Wird durch MnO_2 + 50%ige Essigsäure oder durch 4%ige $KMnO_4$-Lösung + Eisessig zu 4-Methoxy-2-methyl-benzoesäure (S. 214), durch überschüssiges H_2O_2 zu 4-Methoxy-phthalsäure (S. 499) oxydiert.

4-Äthoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Äthoxy-2-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 111) durch Oxydation mit 2 Mol.-Gew. alkal. $KMnO_4$-Lösung (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 78°. Krystallisiert aus Wasser oder verd. Alkohol mit 1 H_2O. — Wird durch MnO_2 + 50%ige Essigsäure oder durch 4%ige $KMnO_4$-Lösung + Eisessig zu 4-Äthoxy-2-methyl-benzoesäure (S. 215), durch überschüssiges H_2O_2 zu 4-Äthoxy-phthalsäure (S. 500) oxydiert.

10. ***6-Oxy-3¹-oxo-3-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure, 5-Acetyl-salicylsäure***[1], ***4-Oxy-acetophenon-carbonsäure-(3)*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. v. KRANNICHFELDT, *B.* **47** [1914], 156. — *B.* Aus Salicylsäure und Acetylchlorid in Gegenwart von $FeCl_3$ (BIAŁOBRZESKI, NENCKI, *B.* **30**, 1776). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in 945 Tln. Wasser. Ist ungiftig und wirkt nicht antiseptisch. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung der Säure und ihre Salze rot. — $NH_4C_9H_7O_4 + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Wird bei 110° wasserfrei. — $NaC_9H_7O_4 + 3H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird bei 110° wasserfrei. — $KC_9H_7O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbliche Nädelchen. Wird bei 110° wasserfrei. — $Ba(C_9H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. Wird erst bei 150° wasserfrei.

CO_2H / HO– [Benzolring] –CO·CH_3

Oxim $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus der Säure und Hydroxylamin in Alkohol (B., N., *B.* **30**, 1777). — Nadeln aus Wasser. F: 175°. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung violett.

11. ***6-Oxy-α-oxo-3-methyl-phenylessigsäure, 6-Oxy-3-methyl-benzoylameisensäure, 6-Oxy-3-methyl-phenylglyoxylsäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxo-2-oximino-5-methyl-cumaran CH_3–[C_6H_3]<CO>C:N·OH (über O) (Syst. No. 2479) in 20 Tln. konz. Salzsäure bei ca. 60° (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4282). — Krystallisiert aus feuchtem Benzol in gelben wasserhaltigen Prismen vom Schmelzpunkt 75°; wird im Exsiccator wasserfrei und krystallisiert dann in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°, die an der Luft wieder in das Hydrat übergehen (FR., *B.* **42**, 235; vgl. FR., FI., *B.* **41**, 4282). Leicht löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Eisessig, ziemlich schwer in Benzin; die Lösungen in Eisessig, Benzol, Chloroform und Benzin sind intensiv gelb, die wäßr. nur schwach gelb gefärbt; löslich in Natronlauge ohne Farbvertiefung, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (FR., FI., *B.* **41**, 4282). — Gibt mit P_2O_5 in siedendem Benzin 2.3-Dioxo-5-methyl-cumaran (Syst. No. 2479) (FR., *B.* **42**, 236). Gibt mit Anilin beim Kochen in Eisessiglösung das Anil $CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1657) (FR., FI., *B.* **41**, 4283). Gibt mit o-Phenylendiamin beim Aufkochen in Eisessig 3-Oxo-2-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-chinoxalindihydrid C_6H_4<NH·CO / N:C–[$C_6H_3(CH_3)(OH)$]> (Syst. No. 3635) (FR., FI., *B.* **41**, 4282). Gibt mit 3-Oxo-5-methyl-cumaran (Syst. No. 2385) in warmem Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2769) (FR., FI., *B.* **41**, 4290). Analog verläuft die Reaktion mit 3-Oxo-6-methyl-cumaran (FR., FI., *B.* **41**, 4292).

CH_3 / [Benzolring] –CO·CO_2H / OH

CH_3–[C_6H_3]<CO / O>C=C<CO / O>[C_6H_3]–CH_3

[1]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

12. ***2-Oxy-α-oxo-4-methyl-phenylessigsäure, 2-Oxy-4-methyl-benzoylameisensäure, 2-Oxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure*** $C_9H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxo-2-oximino-6-methyl-cumaran $CH_3-C_6H_3<^{CO}_{O}>C:N\cdot OH$ (Syst. No. 2479) in 20 Tln. konz. Salzsäure bei ca. 60° (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4284). — Krystallisiert aus feuchtem Benzol in schwach gelben Tafeln mit 1 H_2O vom Schmelzpunkt 64°; wird im Exsiccator über Schwefelsäure langsam wasserfrei und krystallisiert dann aus Benzin oder Benzol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 102°, die an der Luft wieder in das Hydrat übergehen (FRIES, *B.* **42**, 235). — Löslich in Wasser mit schwach gelber Farbe, in Eisessig und Benzin unter kräftiger Gelbfärbung (FR., FI., *B.* **41**, 4284). Gibt beim Kochen in Benzin mit P_2O_5 2.3-Dioxo-6-methyl-cumaran (Syst. No. 2479) (FR., *B.* **42**, 235). — Reagiert mit o-Phenylendiamin in Eisessig unter Bildung von 3-Oxo-2-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-chinoxalindihydrid $C_6H_4<^{NH\cdot CO}_{N=C\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3}$ (Syst. No. 3635) (FR., FI., *B.* **41**, 4284). Liefert mit 3-Oxo-6-methyl-cumaran (Syst. No. 2385) in warmem Eisessig und konz. Schwefelsäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2769); analog verläuft die Reaktion mit 3-Oxo-5-methyl-cumaran (FR., FI., *B.* **41**, 4292).

[Formeln: $CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$ (CH₃ in 4, OH in 2); $CH_3\cdot C_6H_3<^{CO}_{O}>C=C<^{C}_{OC}>$ … $-O-C_6H_3\cdot CH_3$]

2-Methoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methoxy-4-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 112) durch Oxydation mit 2 Mol.-Gew. alkal. $KMnO_4$-Lösung (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Krystalle (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 101°. Krystallisiert aus Wasser oder verd. Alkohol mit 1 H_2O. — MnO_2 + 50%ige Essigsäure oder 4%ige $KMnO_4$-Lösung in Eisessig oxydieren zu 2-Methoxy-4-methyl-benzoesäure (S. 234), überschüssiges H_2O_2 zu Methoxyterephthalsäure (S. 505).

2-Äthoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Äthoxy-4-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 112) durch Oxydation mit 2 Mol.-Gew. alkal. $KMnO_4$-Lösung (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Krystalle (aus Benzol). F: 144°. — Wird durch MnO_2 + 50%ige Essigsäure oder durch 4%ige $KMnO_4$-Lösung + Eisessig zu 2-Äthoxy-4-methyl-benzoesäure (S. 234), durch überschüssiges H_2O_2 zu Äthoxyterephthalsäure (S. 506) oxydiert.

13. ***Derivat einer Oxy-methyl-formyl-benzoesäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)(CHO)\cdot CO_2H$ ***oder einer Oxy-methyl-phenylglyoxylsäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Dibromderivat $C_9H_6O_4Br_2$ =

[Formeln: $C_6(CH_3)(Br)(HO)(Br)(CHO)(CO_2H)$ oder $C_6(CH_3)(Br)(HO)(Br)(CO_2H)(CHO)$ oder $C_6H(CH_3)(Br)(HO)(Br)(CO\cdot CO_2H)$ oder $C_6H(CH_3)(Br)(HO)(Br)(CO\cdot CO_2H)$]

B. Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. „α-Oxybromcarmin" $C_{10}H_6O_5Br_2$ (S. 1003) in Kalilauge mit 1 Tl. $KMnO_4$; man fällt die alkal. Lösung durch HCl (WILL, LEYMANN, *B.* **18**, 3185). — Krystalle (aus Alkohol). F: 243—244°.

Methylester $C_{10}H_8O_4Br_2 = C_8H_5O_2Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure $C_9H_6O_4Br_2$ mit Methylalkohol und HCl (W., L., *B.* **18**, 3186). — Krystalle. F: 201°. Leicht löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar.

Methylester der Methyläthersäure $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_8H_4OBr_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester $C_8H_5O_2Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (s. o.) mit Kali, Methylalkohol und CH_3I (W., L., *B.* **18**, 3187). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 161°.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***γ-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-buttersäure, β-[4-Oxy-benzoyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-[4-Methoxy-benzoyl]-propionsäure, β-Anisoyl-propionsäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 20 g Bernsteinsäureanhydrid in 100 g Anisol,

kühlt die Lösung rasch ab, versetzt allmählich und unter Kühlung mit 30 g $AlCl_3$, vermischt nach 8 Stdn. mit Wasser und verd. Salzsäure unter starker Kühlung und treibt das unveränderte Anisol mit Wasserdampf über; das aus der zurückbleibenden Lösung Auskrystallisierende wird in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt (POPPENBERG, *B.* **34**, 3257). Durch 3-stdg. Kochen von 4,5 g α-Oxy-β-anisal-propionsäure mit 400 ccm Wasser und 50 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 513). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 140—141° (P.), 147° (B.). Löslich in Wasser, Alkohol, schwerer löslich in Äther, Chloroform, Benzol, noch weniger in Ligroin (P.; B.). In starken Mineralsäuren mit dunkelroter Farbe löslich (P.). — $AgC_{11}H_{11}O_4$. Schwärzt sich am Licht sehr rasch (P.).

β-[4-Äthoxy-benzoyl]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenetol und Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 404). — Platten (aus siedendem Alkohol). F: 138—139°.

β-[4-Phenoxy-benzoyl]-propionsäure $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphenyläther, Bernsteinsäureanhydrid und $AlCl_3$ in CS_2 (KIPPER, *B.* **38**, 2491). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 117° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol. In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

β-Brom-β-[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure, β-Brom-β-anisoyl-propionsäure $C_{11}H_{11}O_4Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-benzoyl]-propionsäure in Chloroform und Brom (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 514). — F: 114°. Leicht löslich in Äther, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig β-[4-Methoxy-benzoyl]-acrylsäure (S. 965).

2. ***β-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzoyl-hydracrylsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. KOENIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 558; BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 494. — *B.* Aus β-Brom-β-benzoyl-propionsäure (S. 698) beim 12-stdg. Stehen mit der 20-fachen Menge Wasser, dem 10% krystallisierte Soda zugesetzt sind (E. FISCHER, STEWART, *B.* **25**, 2561; BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 494). — F: 118°; schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther (E. F., ST.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte (E. F., ST.). Wenn man β-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure in wäßr. Lösung mit 2½%igem Natriumamalgam reduziert und das Filtrat mit H_2SO_4 übersättigt, so erhält man das Lacton der $\beta.\gamma$-Dioxy-γ-phenyl-buttersäure (S. 432) (F: 92°) (E. F., ST.; B.).

Oxim, β-Oxy-γ-oximino-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure, gelöst in der gerade hinreichenden Menge Natronlauge, mit salzsaurem Hydroxylamin (E. FISCHER, STEWART, *B.* **25**, 2561). — F: 125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

3. ***α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzoyl-milchsäure, Phenacylglykolsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus einem Äpfelsäureanhydrid enthaltendem Maleinsäureanhydrid, Benzol und $AlCl_3$ (KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *C.* **1906** II, 1190). Man kocht 2 g Chloralacetophenon (Bd. VIII, S. 116) mit einer Lösung von 3 g KOH in 300 g Wasser, bis fast völlige Lösung eingetreten ist (KOENIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 557). Durch Kochen von β Benzoyl-acrylsäure mit verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **15**, 501). — Krystalle. F: 125—126° (KOE., W.), 127° (KOŹ., M.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (KOE., W.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Alkalien entstehen Acetophenon und Oxalsäure (KOE., W.). Unter dem Einfluß von kalter verd. Kalilauge erfolgt Zerfall in Acetophenon und Glyoxylsäure, worauf sich 2 Mol. Acetophenon mit 1 Mol. Glyoxylsäure zu Diphenacylessigsäure (S. 833) vereinigen (B., *C. r.* **148**, 1271). Beim Stehen mit kalter Schwefelsäure wird β-Benzoyl-acrylsäure gebildet (KOE., W.). Wenn man α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-buttersäure mit Natriumamalgam in der Kälte in möglichst neutraler Lösung reduziert und das Reaktionsgemisch mit Salzsäure ansäuert, so erhält man das Lacton der $\alpha.\gamma$-Dioxy-γ-phenyl-buttersäure (B., *A. ch.* [8] **15**, 497). Gibt mit heißem Acetanhydrid dieselbe Verbindung $(C_{10}H_6O_2)_x$ (S. 727) wie β-Benzoyl-acrylsäure (KOŹ., M.). — $AgC_{10}H_9O_4$ (bei 100°) (KOE., W.).

Phenacylglykolsäure-ureid („Phenacylisohydantoinsäure") $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. KÜHLING, *B.* **41**, 1660. — *B.* Aus Phenacyldialursäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH){<}{CO\cdot NH \atop CO\cdot NH}{>}CO$ (Syst. No. 3638) in Natronlauge beim Schütteln mit Benzoylchlorid (KÜHLING, *B.* **38**, 3005). Beim Kochen von Phenacyltartronursäure (S. 1022) mit Aceton (KÜHLING, *B.* **41**, 1660, 1664). — Blättchen (aus Aceton + Ligroin). F: 161—162° (Zers.); ziemlich löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform; löslich in wäßr. Alkalien (K., *B.* **41**, 1660).

4. *γ-Oxy-β-oxo-α-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-β-oxo-α-phenyl-buttersäure, γ-Oxy-α-phenyl-acetessigsäure* $C_{10}H_{10}O_4$ = HO·CH_2·CO·CH(C_6H_5)·CO_2H.

γ-Phenoxy-α-phenyl-acetessigsäure-nitril, α-Phenoxyacetyl-benzylcyanid $C_{16}H_{13}O_2N$ = C_6H_5·O·CH_2·CO·CH(C_6H_5)·CN. *B.* Aus Phenoxyessigsäureäthylester und Benzylcyanid durch Natriumäthylat (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **65**, 480). — Blättchen. F: 125°.

5. *α-Oxo-2-[α-oxy-äthyl]-phenylessigsäure, 2-[α-Oxy-äthyl]-benzoylameisensäure, 2-[α-Oxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure* $C_{10}H_{10}O_4$ = CH_3·CH(OH)·C_6H_4·CO·CO_2H.

2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoylameisensäure, 2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_{10}O_6NCl$ = O_2N·CHCl·CH(O·CH_3)·C_6H_4·CO·CO_2H. *B.* Man übergießt 3-Chlor-3-nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VIII, S. 296) mit Wasser, versetzt mit Natronlauge und fällt die Lösung mit Salzsäure (ZINCKE, NEUMANN, *A.* **278**, 202). — Krystalle (aus Äther + Benzol). Schmilzt bei 189° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, weniger in Benzol und Ligroin. — Chlorkalklösung erzeugt 2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure (S. 262), CrO_3 und Eisessig 2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure (S. 262). Liefert mit Acetylchlorid die Verbindung $C_{13}H_{12}O_7NCl$ (s. u.).

Verbindung $C_{13}H_{12}O_7NCl$ = $C_{11}H_9O_6NCl$·CO·CH_3. *B.* Aus 2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure (s. o.) und Acetylchlorid bei 120—130° (ZINCKE, NEUMANN, *A.* **278**, 204; vgl. auch Z., *A.* **295**, 2, 5). — Prismen (aus Benzol). F: 179°. Leicht löslich in Äther. — Wird durch Natronlauge verseift.

2-[β-Chlor-β-nitro-α-oxy-äthyl]-benzoylameisensäure-methylester, 2-[β-Chlor-β-nitro-α-oxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure-methylester $C_{11}H_{10}O_6NCl$ = O_2N·CHCl·CH(OH)·C_6H_4·CO·CO_2·CH_3. *B.* Aus dem Lacton $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}CO\\CH(CHCl\cdot NO_2)\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 2479) mit Methylalkohol und Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* **268**, 285). — Glasglänzende Krystalle (aus Methylalkohol). F: 125—131°.

2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoylameisensäure-methylester, 2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure-methylester $C_{12}H_{12}O_6NCl$ = O_2N·CHCl·CH(O·CH_3)·C_6H_4·CO·CO_2·CH_3. *B.* Aus 2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure durch Methylalkohol und HCl (ZINCKE, NEUMANN, *A.* **278**, 203). — Tafeln und Prismen (aus Benzin-Benzol). F: 100°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_7NCl$ = $C_{12}H_{11}O_6NCl$·CO·CH_3. *B.* Aus 2-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure-methylester und Acetylchlorid bei 120—130° (Z., N., *A.* **278**, 205). — Krystalle (aus heißem Methylalkohol). F: 115°.

2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoylameisensäure, 2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_9O_6NCl_2$ = O_2N·CCl_2·CH(O·CH_3)·C_6H_4·CO·CO_2H. *B.* Der Methylester (s. u.) entsteht neben 2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure (S. 262) bei mehrstündigem Stehen von 3-Nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VIII, S. 296) mit überschüssiger Chlorkalklösung (etwa 5% HClO enthaltend); man verseift mit Sodalösung (ZINCKE, NEUMANN, *A.* **278**, 184, 191). — Große Tafeln (aus Benzin-Benzol). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Geht bei der Oxydation mit CrO_3 oder Chlorkalk in 2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure über. Acetylchlorid erzeugt das Lacton $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CCl_2\cdot NO_2)\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2463). — $AgC_{11}H_8O_6NCl_2$. Körnig krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{11}O_6NCl_2$ = O_2N·CCl_2·CH(O·CH_3)·C_6H_4·CO·CO_2·CH_3. *B.* Aus 2-[β.β-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure, Methylalkohol und Salzsäure (ZINCKE, NEUMANN, *A.* **278**, 193). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Prismen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. *γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-butan-β-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-α-acetyl-propionsäure, α-[4-Oxy-benzyl]-acetessigsäure* $C_{11}H_{12}O_4$ = HO·C_6H_4·CH_2·CH(CO·CH_3)·CO_2H.

β-[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-phenyl]-α-acetyl-propionsäure-äthylester, α-[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_4Br_4$ = HO·C_6Br_4·CH_2·CH(CO·CH_3)·CO_2·C_2H_5. *B.* Man löst 10 ccm Acetessigester in 50 ccm Benzol

und trägt in die siedende Lösung allmählich 0,5 g Natrium ein; dann setzt man eine heiße Lösung von 10 g 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 410) in Benzol hinzu und kocht unter Rückfluß, bis der zuerst entstandene Niederschlag zum größten Teil wieder gelöst ist (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 110). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 117—118°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Benzin.

2. ***α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-α-acetyl-propionsäure, β-Phenyl-α-acetyl-hydracrylsäure, α-[α-Oxy-benzyl]-acetessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

β-Phenylmercapto-β-phenyl-α-acetyl-propionsäure-äthylester, α-[α-Phenylmercapto-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{19}H_{20}O_3S = C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzalacetessigester (S. 731) und Phenylmercaptan (Bd. VI, S. 294) in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 20). — Nadeln (aus Petroläther). F: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Petroläther.

3. ***γ-Oxo-γ-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-buttersäure, β-[4-Oxy-2-methyl-benzoyl]-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$; CH_3; OH

β-[4-Methoxy-2-methyl-benzoyl]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyl-m-tolyl-äther, Bernsteinsäureanhydrid und $AlCl_3$ in CS_2 bei mehrstündigem Kochen (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1640). — Farblose Prismen (aus Wasser). F: 131—132°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol. Die Lösung in H_2SO_4 ist grünlichbraun.

4. ***α-Oxy-γ-oxo-γ-p-tolyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-γ-oxo-γ-p-tolyl-buttersäure, β-p-Toluyl-milchsäure, p-Tolacylglykolsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

p-Tolacylglykolsäure-ureid („p-Tolacylisohydantoinsäure") $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von p-Tolacyltartronursäure (S. 1022) mit Aceton (KÜHLING, SCHNEIDER, *B.* **42**, 1290). — Prismatische Blättchen (aus Aceton). F: 163—164° (Gasentwicklung). Ziemlich löslich in heißem Wasser und siedendem Aceton, schwer in Alkohol, Eisessig, Chloroform, kaltem Wasser, Benzol, Äther, fast unlöslich in Ligroin.

5. ***α-Oxy-β-oxo-α-p-tolyl-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-β-oxo-α-p-tolyl-buttersäure, p-Tolyl-acetyl-glykolsäure, α-Oxy-α-p-tolyl-acetessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Dioxo-buttersäure-methylester und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, neben α.α'-Di-p-tolyl-acetessigsäure-methylester (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* **148**, 848). — Farbloses Öl. Kp_{15}: 190°.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_4$.

1. ***δ-Oxo-β-[4-oxy-phenyl]-pentan-α-carbonsäure, δ-Oxo-β-[4-oxy-phenyl]-n-capronsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-γ-acetyl-buttersäure*** $C_{12}H_{14}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-[4-Methoxy-phenyl]-γ-acetyl-buttersäure $C_{13}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 25 g Natriumsalz des 2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylesters (S. 1005) mit 30 g krystallisiertem Baryt und 500 ccm Wasser 20 Stdn., versetzt mit HCl und erhitzt das gefällte Öl auf 160—170° bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 331). — Strauchförmige Gebilde (aus kochendem Wasser). F: 104°.

Oxim $C_{13}H_{17}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 169° (V., K., *A.* **294**, 331).

2. ***6-Oxy-3¹-oxo-2.3-dimethyl-5-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-3-formyl-benzoesäure, Formyl-thymotinsäure*** $C_{12}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von 1 g o-Thymotinsäure (S. 280) mit 5 ccm Natronlauge (100:43) und 1,5 ccm Chloroform am Rückflußkühler (HEYL, V. MEYER, *B.* **28**, 2796). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 180—185°. — $AgC_{12}H_{13}O_4$.

CO_2H; HO; CH_3; $(CH_3)_2CH$; CHO

6. δ-Oxo-ε-methyl-β-[4-oxy-phenyl]-hexan-α-carbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-γ-isobutyryl-buttersäure $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-[4-Methoxy-phenyl]-γ-isobutyryl-buttersäure $C_{15}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 15 g Isopropyl-[4-methoxy-styryl]-keton (Bd. VIII, S. 136) mit Natriummalonsäureäthylester (aus 1,8 g Natrium und 12 g Ester) in wasserfreiem Äther 3—4 Stdn., verseift den resultierenden öligen Ester mit kalter wäßrig-alkoholischer Kalilauge, fällt mit verd. Schwefelsäure und erhitzt das Reaktionsprodukt zur CO_2-Abspaltung auf etwa 150° (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, HOBOHM, *A.* **294**, 334). — Krystalle (aus siedendem Wasser oder aus Eisessig). F: 118°.

Amid $C_{15}H_{21}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man kocht 2 g β-[4-Methoxy-phenyl]-γ-isobutyryl-buttersäure mit 9 g Essigsäureanhydrid 3 bis 4 Stdn. und schüttelt das nach Abtreiben der Essigsäure zurückbleibende Öl mit konz. wäßr. Ammoniak (V., K., H., *A.* **294**, 335). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 158—159°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

7. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_4$.

1. ***Oxy-oxo-carbonsäure*** $C_{15}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel, s. im Artikel Desmotroposantonige Säure, S. 322.

```
        CH3
         ·
HC═C─C─CH2─CH2
|       ‖     |
OC─C─C─CH2─CH·CH(CH3)·CO2H
  CH3  OH
```

2. ***Santoninsäure*** $C_{15}H_{20}O_4$. Für die Santoninsäure kommen, entsprechend den verschiedenen Konstitutionsformeln ihres Lactons, des Santonins (Syst. No. 2479), folgende Formeln in Betracht: Nach CANNIZZARO, GUCCI, *R. A. L.* [5] **1** II, 150; *G.* **23** I, 287; vgl. FRANCESCONI, *G.* **29** II, 182, 211, 212, Formel I; nach FRANCESCONI, *R. A. L.* [5] **5** II, 217;

```
    CH3                                   CH3
     ·                                     ·
H2C─C═C─CH2─CH·OH                   H2C─C─C─CH2─CH·OH
|      |        |                    |  |  |       |
OC─C═C─CH2─CH·CH(CH3)·CO2H          OC─C─C─CH2─CH·CH(CH3)·CO2H
    ·                                   ·
   CH3                                 CH3
          I.                                  II.
```

G. **29** II, 182, 211, 212, Formel II; nach ANGELI, MARINO, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 389, Formel III oder IV; nach BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 264, Formel V; nach FRANCESCONI, CUSMANO, *R. A. L.* [5] **17** I, 66; *G.* **38** II,

```
    CH3                                   CH3
     ·                                     ·
HC═C─C─CH2─CH·OH                     HC═C─CH─CH2─CH·OH
|H2C/ |      |                       |H2C\ |       |
OC─CH─CH─CH2─CH·CH(CH3)·CO2H         OC─CH>C─CH2─CH·CH(CH3)·CO2H
          III.                                 IV.
```

109, Formel VI. — *B.* Beim Behandeln von Santonin (Syst. No. 2479) mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonaten in der Wärme; man übersättigt die alkal. Lösung mit verd. Salzsäure und schüttelt die Lösung mit Äther aus (HESSE, *B.* **6**, 1280; vgl. TROMMSDORFF, *A.* **11**, 196; HELDT,

```
    CH3                                   CH3
     ·                                     ·
HC═C─C─CH2─CH·OH                     HC═C─CH─CH2─CH·OH
|      ‖       |                     |       |      |
OC─CH─C─CH2─CH·CH(CH3)·CO2H          OC─C─CH─CH2─CH·CH(CH3)·CO2H
    ·                                   ··
   CH3                                 CH2
          V.                                   VI.
```

A. **63**, 15, 24). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (STRÜVER, *J.* **1878**, 822; *Z. Kr.* **2**, 600; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 465). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, viel leichter in $CHCl_3$ (HESSE, *B.* **6**, 1281). $[\alpha]_D^{22,5}$: —25,90° (in 97-volumprozentigem Alkohol; c = 1), — 26,59° (in 80-volum-

prozentigem Alkohol; c = 2) (HESSE, *A.* **176**, 126). Reagiert stark sauer (HESSE, *B.* **6**, 1281). — Bleibt am Licht unverändert (HESSE, *B.* **6**, 1280). Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 120° in Wasser und Santonin; dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erwärmen mit verd. Säuren, namentlich mit verd. Schwefelsäure (HESSE, *B.* **6**, 1281), teilweise auch beim Kochen der alkoh. Lösung oder beim Lösen in Chloroform (HESSE, *A.* **176**, 126). Auch eine Lösung von santoninsaurem Natrium gibt beim Schütteln mit Chloroform an dieses Santonin ab (SIMMER, *Ar.* **244**, 679). Beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoff durch eine schwach alkal. Lösung von santoninsaurem Natrium entsteht eine Säure $C_{15}H_{20}O_7$ (s. u.) (BARGELLINI, GIALDINI, *R. A. L.* [5] **17** I, 248). Die nach Auflösen von Santonin in Alkali in der Lösung befindliche Santoninsäure läßt sich durch vorsichtige Behandlung mit Kaliumpermanganat je nach eingehaltenen Bedingungen oxydieren zu Dioxysantoninsäure $C_{15}H_{20}O_6$ (s. u.), zu einer Säure $C_{15}H_{20}O_7$ (s. u.) oder endlich zu einer Tetracarbonsäure $C_{11}H_{16}O_8$ (S. 964); neben der letztgenannten Säure bilden sich Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure (ANGELI, MARINO, *Atti della R. Accad. d. Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 385, 390, 391, 396; vgl. *R. A. L.* [5] **16** I, 160). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von santoninsaurem Natrium mit freiem Hydroxylamin (bereitet aus salzsaurem Hydroxylamin + KOH) auf dem Wasserbade erhält man Santoninoxim (Syst. No. 2479) und die α-Form des Hydroxylamino-dihydrosantonin-oxims (Syst. No. 2479) (FRANCESCONI, CUSMANO, *R. A. L.* [5] **17** I, 67; *G.* **38** II, 56). — $NaC_{15}H_{19}O_4 + 3^1/_2H_2O$. *B.* Man digeriert eine alkoh. Lösung von Santonin mit trocknem Natriumcarbonat, bis die carminrote Flüssigkeit farblos geworden ist (HELDT, *A.* **63**, 24). Krystalle (aus Wasser) Rhombisch (bisphenoidisch) (HELDT, *A.* **63**, 26; STRÜVER, *G.* **6**, 352; *Z. Kr.* **2**, 607; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 465). Löslich in 3 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 4 Tln. 90%/₀igem Alkohol (LEPAGE, *Journ. de Pharm. et de Chim.* [4] **24**, 313; *J.* **1876**, 618). $[\alpha]_D^{22,5}$: —22,00° (in Wasser; c = 10), $[\alpha]_D^{25}$: —21,70° (in Wasser; c = 10) (HESSE, *A.* **176**, 127). Bleibt am Licht unverändert (HELDT, *A.* **63**, 25; HESSE, *B.* **6**, 1281). Pharmakologische Wirkung des santoninsauren Natriums: TRENDELENBURG bei HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie [Berlin 1920], Bd. **2** I, S. 393. — $Ca(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 100°). *B.* Man kocht eine konz. alkoh. Lösung von Santonin mit Kalkmilch im Überschuß, bis die Rotfärbung verschwindet (BUSCH, *J. pr.* [2] **35**, 332, 333; vgl. HELDT, *A.* **63**, 28, 29). Farblose Nadeln (aus Wasser); unlöslich in absol. Alkohol (B.), 100 ccm 60-volumprozentiger Alkohol lösen bei 15° 0,882 g (MONTEMARTINI, *G.* **32** I, 347), leicht löslich in heißem Wasser (B.). Bleibt am Sonnenlicht unverändert (H.; B.). Wird durch CO_2 nicht zerlegt (B.). Beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird Santonin abgespalten, dieselbe Spaltung tritt auch allmählich beim Kochen mit Wasser ein (B.). — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2 + H_2O$ (bei 100°). Weißes Pulver (HELDT, *A.* **63**, 30). Weniger löslich in Wasser als das Calciumsalz (BUSCH, *J. pr.* [2] **35**, 335). — $Pb(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 100°). Nadeln (HELDT, *A.* **63**, 30).

Dioxysantoninsäure $C_{15}H_{20}O_6$. *B.* Durch Behandeln von 20 g Santonin, gelöst in 50 ccm 15%/₀iger Natronlauge, mit 30 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser in Gegenwart von ca. 400 g Eis (ANGELI, MARINO, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della classe di scienze fis., mat. e nat.* [5] **6**, 386, 390). — Beim Ansäuern der alkal. Lösung wird Dioxysantonin $C_{15}H_{18}O_5$ (s. u.) erhalten.

Dioxysantonin $C_{15}H_{18}O_5$. *B.* Beim Ansäuern der alkal. Lösung der Dioxysantoninsäure $C_{15}H_{20}O_6$ (s. o.) (A., M., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 390). — Krystalle (aus Benzol). F: 261°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

Säure $C_{15}H_{20}O_7$. *B.* Durch Behandeln von 20 g Santonin in 50 ccm 15%/₀iger Natronlauge mit 40 g Kaliumpermanganat in 800 ccm Wasser in Gegenwart von 500 g Eis (A., M., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 391; vgl. *R. A. L.* [5] **16** I, 160). Beim Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoff durch eine Lösung von Santonin in trocknem Chloroform oder durch eine schwach alkal. Lösung von santoninsaurem Natrium (BARGELLINI, GIALDINI, *R. A. L.* [5] **17**, I, 248). — Gelblicher Sirup (A., M.)[1]). Löslich in Wasser und in Äther (A., M.). Zeigt in Lösung stark saure Reaktion (B., G.). — Entfärbt Permanganat sofort (A., M.; B., G.). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure und eine Tetracarbonsäure $C_{11}H_{16}O_8$ (S. 964) (A., M.). Beim Erwärmen mit Bleidioxyd und Essigsäure oder Schwefelsäure entstehen CO_2 und eine Säure $C_{14}H_{20}O_7$ (S. 964) (A., M.). Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und FEHLINGsche Lösung in der Wärme; gibt mit Jod und Alkali Jodoform (A., M.; B., G.). Reagiert mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin (A. M.; B., G.).

Bis-phenylhydrazon der Säure $C_{15}H_{20}O_7$ (s. o.), $C_{27}H_{32}O_5N_4 = C_{15}H_{20}O_5(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin in verd. Essigsäure auf die Säure $C_{15}H_{20}O_7$

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Abhandlung von WEDEKIND, *B.* **48**, 891.

(S. 963) unter Kühlung (A., M., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 392; vgl. B., G., *R. A. L.* [5] **17** I, 248). — Gelbe Krystalle. Erweicht gegen 70° und schmilzt bei 100° zu einer tiefroten Flüssigkeit (B., G.). Verhält sich wie eine zweibasische Säure (A., M.).

Säure $C_{14}H_{20}O_7$. *B.* Beim Erwärmen der Säure $C_{15}H_{20}O_7$ (S. 963) mit Bleidioxyd und Essigsäure oder Schwefelsäure (ANGLI, MARINO, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 394). — Gelber Sirup. — Reagiert mit Phenylhydrazin.

Bis-phenylhydrazon der Säure $C_{14}H_{20}O_7$ (s. o.), $C_{26}H_{32}O_5N_4 = C_{14}H_{20}O_5(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin in verd. Essigsäure auf die Säure $C_{14}H_{20}O_7$ (s. o.), gelöst in Wasser + einigen Tropfen Eisessig (A., M., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 394). — F: 114—116° (Zers.).

Tetracarbonsäure $C_{11}H_{16}O_8$. *B.* Durch Behandlung von 20 g Santonin, gelöst in 50 ccm 15%iger Natronlauge, mit 120 g Kaliumpermanganat in 2200 ccm Wasser in Gegenwart von 500 g Eis (ANGELI, MARINO, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 396; vgl. *R. A. L.* [5] **16** I, 160). Aus der Säure $C_{15}H_{20}O_7$ (S. 963) durch Permanganat in alkal. Lösung, neben Oxalsäure und anderen Produkten (A., M.). — Farblose Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 165° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Spaltet beim Erhitzen auf 170° bis 180° Wasser und Kohlendioxyd ab und liefert so ein Anhydrid $C_{10}H_{14}O_5$ vom Schmelzpunkt 145°; aus einem nicht ganz reinen Präparat der Tetracarbonsäure $C_{11}H_{16}O_8$ wurde einmal ein isomeres Anhydrid $C_{10}H_{14}O_5$ vom Schmelzpunkt 141° (s. u.) erhalten (A., M.). — $Ag_4C_{11}H_{12}O_8$ (A., M.).

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_5$ vom Schmelzpunkt 145°. *B.* Aus der Tetracarbonsäure $C_{11}H_{16}O_8$ (s. o.) durch Erhitzen auf 170—180° bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung (A., M., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 398). — Krystalle (aus Benzol). F: 145°. — Absorbiert leicht Wasser. Liefert beim Schmelzen mit Natron eine Säure $C_{10}H_{16}O_6$ vom Schmelzpunkt 127° (s. u.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure eine Säure $C_8H_{12}O_6$ vom Schmelzpunkt 110° (s. u.).

Tricarbonsäure $C_{10}H_{16}O_6$ vom Schmelzpunkt 127°. *B.* Aus dem Anhydrid $C_{10}H_{14}O_5$ vom Schmelzpunkt 145° (s. o.) durch Schmelzen mit Natron (A., M., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 399). — Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 127°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, unlöslich in Benzol. Inaktiv. Beständig gegen Oxydationsmittel.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_5$ vom Schmelzpunkt 141°. *B.* Wurde einmal erhalten, als ein unreines Präparat der Tetracarbonsäure $C_{11}H_{16}O_8$ (s. o.) bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung erhitzt wurde (A., M., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 400). — F: 141°. Inaktiv. Liefert beim Kochen mit Wasser eine Säure $C_{10}H_{16}O_6$ (s. u.), die ebenfalls bei 141° schmilzt.

Tricarbonsäure $C_{10}H_{16}O_6$ vom Schmelzpunkt 141°. *B.* Aus dem bei 141° schmelzenden Anhydrid $C_{10}H_{14}O_5$ (s. o.) durch Kochen mit Wasser (A., M., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 401). — Krystalle. F: 141°.

Tricarbonsäure $C_8H_{12}O_6$. *B.* Bei der Oxydation des Anhydrids $C_{10}H_{14}O_5$ vom Schmelzpunkt 145° (s. o.) mit Chromsäure und Schwefelsäure (A., M., *Atti della R. Accad. dei Lincei, Memorie della cl. di sc. fis., mat. e nat.* [5] **6**, 399). — Krystalle. F: 110°

Desmotropososantoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel, s. S. 441.

CH₃ ; HO–(C₆ ring)–CH₂–CH·OH / CH₂–CH·CH·CO₂H ; CH₃ ; CH₃

3. ***Chromosantoninsäure*** $C_{15}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, Santonina e suoi derivati [Rom 1904], S. 41, 43, 67. — *B.* Das Calciumsalz entsteht beim Hinzufügen von Kalkmilch zu einer konz.-alkoh. Lösung von Chromosantonin (Syst. No. 2479); man kocht bis zum Verschwinden der Rotfärbung (MONTEMARTINI, *G.* **32** I, 346). — Die freie Säure ist nicht bekannt (M.). — $Ca(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 100°). Gelbliche Krystalle (aus 50%igem Alkohol). 100 ccm 60-volumprozentiger Alkohol lösen bei 15° 0,915 g des Salzes (M.). Geht durch mehrmaliges Umkrystallisieren in das farblose santoninsaure Calcium über (M.).

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ H_2C\!-\!CH\!-\!C\!=\!CH\!-\!CH\cdot OH \\ OC\!-\!CH\!-\!C\!=\!CH\!-\!CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H \\ \quad CH_3 \end{array}$$

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_4$.

1. *α-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-β-propylen-α-carbonsäure, α-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-vinylessigsäure, 4-Oxy-cinnamoylameisensäure, 4-Oxy-benzal-brenztraubensäure* $C_{10}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

4-Methoxy-benzalbrenztraubensäure, Anisalbrenztraubensäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anisaldehyd und Brenztraubensäure in Gegenwart von Natronlauge (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 181). — F: 131°. Schwer löslich in Wasser. — Geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in geringem Überschuß in Anisalmilchsäure (S. 439) und in β-Anisyl-milchsäure (S. 432) über.

2. *γ-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-crotonsäure, β-[4-Oxy-benzoyl]-acrylsäure* $C_{10}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

β-[4-Methoxy-benzoyl]-acrylsäure, β-Anisoyl-acrylsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Anisal-propionsäure und Jod in Gegenwart eines sehr großen Überschusses von Na_2CO_3 in Wasser (BOUGAULT, *C. r.* **146**, 412; *A. ch.* [8] **15**, 302). Aus β-Brom-β-[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure und Natriumacetat in Eisessiglösung (B., *A. ch.* [8] **15**, 514). — Blaßgelbe Nadeln. F: 134°; fast unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol (B., *C. r.* **146**, 413). — Addiert HBr, HCN, Anilin, Piperidin (B., *C. r.* **146**, 413). Wird durch siedende verd. Alkalilauge in Glyoxylsäure und 4-Methoxy-acetophenon gespalten (B., *C. r.* **146**, 413).

β-[4-Äthoxy-benzoyl]-acrylsäure $C_{12}H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Maleinsäureanhydrid, Äthoxybenzol und $AlCl_3$ (KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI, *C.* **1906** II, 1190). — Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 143—144°. — Liefert mit heißem Acetanhydrid einen Farbstoff.

3. *1-Oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1), 3-Oxy-hydrindon-(1)-carbonsäure-(3)* $C_{10}H_8O_4 = C_6H_4<{CO \atop C(OH)(CO_2H)}>CH_2$.

2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) $C_{10}H_6O_4Cl_2 = C_6H_4<{CO \atop C(OH)(CO_2H)}>CCl_2$. *B.* Beim Auflösen des 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) oder seiner Hydrate (Bd. VII, S. 700) in verd. Sodalösung (ZINCKE, *B.* **21**, 492, 493, 497). Entsteht auch aus dem 2.2.4.4-Tetrachlor-1.3-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) bezw. seinem Hydrat (Bd. VII, S. 702) durch Behandeln mit Sodalösung in der Wärme, wobei als Zwischenprodukt [2-Dichloracetyl-phenyl]-dichloressigsäure (S. 705) auftritt (Z., EGLY, *A.* **300**, 182, 197). Aus 3.3-Dichlor-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 867) beim Lösen in Soda oder beim Kochen mit HCl-haltigem Wasser (Z., GERLAND, *B.* **21**, 2383). Beim Kochen von 2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 313) mit verd. Schwefelsäure (Z., ARNST, *A.* **267**, 334). Beim Stehen des Lactons der 2.2.3-Trichlor-1.3-dioxy-hydrinden-carbonsäure-(1) $C_6H_4<{C(OH)-CO \atop CCl——O}>CCl_2$ (Syst. No. 2511) mit Sodalösung (Z., ENGELHARDT, *A.* **283**, 359). Neben anderen Produkten durch Einw. von Chlorkalklösung auf 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 721) (Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 744). Beim Behandeln von 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 304) in 10%iger Sodalösung mit Chlor (Z., G., *B.* **21**, 2382). Beim Behandeln von 2-Chlor-3-oxo-inden-carbonsäure-(1) (S. 741) in Sodalösung mit Chlor (Z., ENG., *A.* **283**, 353). — Krystallisiert aus heißer Salzsäure in Prismen mit 1 H_2O, die bei 127—128° unter Wasserabgabe schmelzen (Z., G.). Wird durch vorsichtiges Erhitzen auf 120—130° entwässert; die wasserfreie Säure läßt sich aus Äther-Benzin umkrystallisieren, sie nimmt dabei Benzin auf und schmilzt zunächst bei 70°, dann bei 135—136°; sie geht durch Wasseraufnahme leicht in das Hydrat zurück (Z., G.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (Z.). — Beim Erwärmen mit CrO_3 wird 2.2-Dichlor-1.3-dioxo-hydrinden gebildet (Z., G.). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in CO_2, HCl und 2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden bezw. 2-Chlor-1-oxy-3-oxo-inden (Bd. VII, S. 695) (Z., G.).

Methylester $C_{11}H_8O_4Cl_2 = (HO)(O:)C_9H_4Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-methylester mit Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, ARNST, *A.* **267**, 337). — Krystalle (aus Äther + Benzin). F: 121—122° (Z., GERLAND, *B.* **21**, 2384), 123—124° (Z., *B.* **21**, 498), 124—125° (Z., A.).

Acetat des Methylesters $C_{13}H_{10}O_5Cl_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(O:)C_9H_4Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des Methylesters der 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) mit Acetylchlorid (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2384). — Blättchen. F: 125°.

Äthylester $C_{12}H_{10}O_4Cl_2 = (HO)(O:)C_9H_4Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem entsprechenden Methylester. — Krystalle (aus Äther + Benzin). F: 100° (ZINCKE, ARNST, *A.* **267**, 335).

Amid $C_{10}H_7O_3NCl_2 = (HO)(O:)C_9H_4Cl_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Neben 1.2-Dichlor-3-oxo-inden (Bd. VII, S. 384) beim Erhitzen von 2.2.3.3-Tetrachlor-1-oxy-hydrinden-carbonsäure-(1)-amid (S. 313) mit Wasser auf 120° im Druckrohr (ZINCKE, ARNST, *A.* **267**, 340). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Schäumen bei 246°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

2-Chlor-2-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) $C_{10}H_6O_4ClBr = C_6H_4{<}^{CO}_{C(OH)(CO_2H)}{>}CClBr$. *B.* Beim Auflösen von 3-Chlor-3-brom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 867) in verd. Sodalösung (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2382, 2385). Beim Behandeln von 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 304) in 10%iger Sodalösung mit Brom (Z., G., *B.* **21**, 2382, 2385). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 306) in 10%iger Sodalösung (Z., G., *B.* **21**, 2382, 2385). Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine Lösung von 2-Chlor-3-oxo-inden-carbonsäure-(1) (S. 741) in Soda (Z., ENGELHARDT, *A.* **283**, 354). — Krystallisiert aus heißer Salzsäure in Nadeln mit 1 H_2O, die unter Blasenbildung bei 126—127° schmelzen (Z., G.). Wird bei vorsichtigem Erhitzen auf 110—130° wasserfrei und schmilzt dann, aus Äther + Ligroin umkrystallisiert, bei 190° (Z., G.). — Bei der Oxydation mit CrO_3 wird 2-Chlor-2-brom-1.3-dioxo-hydrinden (Bd. VII, S. 697) gebildet (Z., G.). Verdünnte Natronlauge bewirkt schon in der Kälte Zerlegung in HBr, CO_2 und 2-Chlor-1.3-dioxo-hydrinden bezw. 2-Chlor-1-oxy-3-oxo-inden (Bd. VII, S. 695) (Z., G.).

Methylester $C_{11}H_8O_4ClBr = (HO)(O:)C_9H_4ClBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 134—135° (ZINCKE, GERLAND, *B.* **21**, 2386).

Acetat des Methylesters $C_{13}H_{10}O_5ClBr = (CH_3\cdot CO\cdot O)(O:)C_9H_4ClBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen. F: 136—137° (Z., G., *B.* **21**, 2386).

2.2-Dibrom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) $C_{10}H_6O_4Br_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{C(OH)(CO_2H)}{>}CBr_2$. *B.* Beim Auflösen von 3.3-Dibrom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 867) in kalter verd. Sodalösung oder beim Eintragen von Brom in eine Lösung von 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 306) in überschüssiger 10%iger Sodalösung (Z., GERLAND, *B.* **21**, 2382, 2386). — Krystallisiert (aus heißer Salzsäure) mit 1 H_2O in Nadeln, die bei 126—127° schmelzen. Wird bei 110—130° wasserfrei und schmilzt dann gegen 170°. — Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden (Bd. VII, S. 698). Löst sich in verd. Natronlauge, dabei in HBr, CO_2 und 2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden (Bd. VII, S. 697) zerfallend.

Methylester $C_{11}H_8O_4Br_2 = (HO)(O:)C_9H_4Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Prismen. F: 137° (Z., G., *B.* **21**, 2387).

Acetat des Methylesters $C_{13}H_{10}O_5Br_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(O:)C_9H_4Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Blättchen (Z., G., *B.* **21**, 2387).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. ***γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-α-acetyl-acrylsäure, α-[2-Oxy-benzal]-acetessigsäure, α-Salicylal-acetessigsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Das Alkalisalz entsteht beim Erwärmen einer alkal. Lösung von 3-Acetyl-cumarin (O:CO = 1:2) (Syst. No. 2480) (WIDMAN, *B.* **35**, 1154). — Blaßgelb, krystallinisch. Beginnt bei 118° zu sintern; ist bei 160—170° noch nicht ganz geschmolzen. Leichter löslich in Äther als 3-Acetyl-cumarin, mit gelber Farbe. Die Säure entfärbt eine durch Phenolphthalein rotgefärbte Natronlösung, wenn sie im Überschuß damit geschüttelt wird; die alkal. Lösung ist blaßgelb.

2. ***γ-Oxo-γ-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-crotonsäure, β-[4-Oxy-3-methyl-benzoyl]-acrylsäure*** $C_{11}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$
CH_3
OH

β-[4-Methoxy-3-methyl-benzoyl]-acrylsäure $C_{12}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyl-o-tolyl-äther, Maleinsäureanhydrid und $AlCl_3$ in siedendem

CS_2 (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1640). — Gelbes Pulver (aus Benzol). F: 113°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig. Die Lösung in H_2SO_4 ist grünlichbraun.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. ***α-Oxo-δ-[4-oxy-phenyl]-β-amylen-α-carbonsäure, α-Oxo-δ-[4-oxy-phenyl]-hydrosorbinsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$.

Methyläthersäure $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Methoxy-hydratropaaldehyd (Bd. VIII, S. 110) und Brenztraubensäure in Gegenwart von Natronlauge (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 179). — F: 180°.

2. ***δ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-α-amylen-β-carbonsäure, α-[4-Oxy-benzal]-lävulinsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyläthersäure, α-Anisal-lävulinsäure $C_{13}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g des Lactons $\underset{O\cdot CO}{\overset{CH_3\cdot C:CH}{|}}\!\!>C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (Syst. No. 2512) in 135 ccm heißem Alkohol mit einer Lösung von 20 g krystallisierter Soda in 135 ccm heißem Wasser und kocht ½ Stde. (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 186). — Krystalle (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 119—119,5° unter Gelbfärbung. — Geht beim Behandeln mit Acetanhydrid und einer Spur H_2SO_4 wieder in das Lacton $\underset{O\cdot CO}{\overset{CH_3\cdot C:CH}{|}}\!\!>C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ über. Durch Behandlung mit Jod in alkal. Lösung entsteht Anisaläpfelsäure (S. 563).

4. 1.1.2-Trimethyl-2-[x-oxy-benzoyl]-cyclopentan-carbonsäure-(5) $C_{16}H_{20}O_4$ (Formel I) oder 1.2.2-Trimethyl-3-[x-oxy-benzoyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_{16}H_{20}O_4$ (Formel II).

I. $H_2C\cdot CH\cdot CO_2H$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$

II. $H_2C\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $C(CH_3)_2$ / $H_2C\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$

Methyläthersäure $C_{17}H_{22}O_4 = (CH_3)_3C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 2046). — F: 172° (unkorr.).

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. 1-Oxy-3-oxo-inden-carbonsäure-(2)[1]), Oxyindon-carbonsäure

$C_{10}H_6O_4 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\C(OH)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α.γ-Diketo-hydrinden-β-carbonsäure $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!CH\cdot CO_2H$, S. 823.

1-Bromoxy-3-oxo-inden-carbonsäure-(2)-äthylester, Bromoxy-indon-carbonsäure-äthylester $C_{12}H_9O_4Br = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\C(OBr)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder **β-Brom-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester** $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!CBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. S. 824.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_8O_4$.

1. ***4-Oxy-3-oxo-naphthalin-dihydrid-(3.4)-carbonsäure-(2), 4-Oxy-3-keto-3.4-dihydro-naphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH{=\!=}C\cdot CO_2H\\CH(OH)\cdot CO\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) $(HO)_2C_{10}H_5\cdot CO_2H$, S. 443.

[1]) Bezifferung des Indens in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

2. ***[1-Oxy-inden-(1)-yl-(2)]-glyoxylsäure*** $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4<\substack{CH_2\\C(OH)}>C\cdot CO\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit [1-Oxo-hydrindyl-(2)]-glyoxylsäure $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4<\substack{CH_2\\CO}>CH\cdot CO\cdot CO_2H$, „Hydrindonoxalsäure" S. 825.

3. **α-Oxy-γ-oxo-ε-phenyl-α.δ-pentadien-α-carbonsäure, α-Oxy-β-cinnamoyl-acrylsäure** bezw. **α.γ-Dioxo-ε-phenyl-δ-amylen-α-carbonsäure, Cinnamoylbrenztraubensäure** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:C(OH)\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$, „Benzalacetonoxalsäure", s. S. 825.

4. **2-Phenyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) (Monoenol-Form der Phenyldihydroresorcylsäure)** $C_{13}H_{12}O_4 = HO\cdot C<\substack{CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH\text{———}CO}>CH\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1) $OC<\substack{CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2\text{———}CO}>CH\cdot CO_2H$, S. 826.

Methylester der Methyläthersäure $C_{15}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C_6H_5(O\cdot CH_3)(:O)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 7-stdg. Kochen von 30 g Phenyldihydroresorcylsäuremethylester (S. 826) mit 100 ccm Methylalkohol und 10 ccm konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, *A.* **294**, 276). Durch 8-stdg. Erhitzen von Phenyldihydroresorcylsäurenitril mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure im geschlossenen Rohr (V., *A.* **294**, 285). — Tafeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 110—111°. — Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

Äthylester der Äthyläthersäure $C_{17}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot C_6H_5(O\cdot C_2H_5)(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht analog der vorangehenden Verbindung aus Phenyldihydroresorcylsäureäthylester und Alkohol (V., *A.* **294**, 277). — Kp_{30}: 250—260° (Zers.).

Nitril der Methyläthersäure, 4-Methoxy-2-phenyl-1-cyan-cyclohexen-(4)-on-(6) $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_5(O\cdot CH_3)(:O)\cdot CN$. *B.* Durch Versetzen einer Mischung von 60 g gepulvertem Phenyldihydroresorcylsäurenitril (S. 827) und 350 ccm Methylalkohol mit 35 ccm konz. Schwefelsäure und 1-stdg. Erhitzen auf 100° (V., *A.* **294**, 285). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 173°. Löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ammoniak. — Wird durch Kochen mit Soda verseift zu Phenyldihydroresorcylsäurenitril.

5. **1-Methyl-2-phenyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)** bezw. **1-Methyl-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)** $C_{14}H_{14}O_4 = HO\cdot C<\substack{CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH\text{———}CO}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $OC<\substack{CH_2\cdot CH(C_6H_5)\\CH_2\text{———}CO}>C(CH_3)\cdot CO_2H$, **Methylphenyldihydroresorcylsäure** s. S. 827.

Nitril der Methyläthersäure, 4-Methoxy-1-methyl-2-phenyl-1-cyan-cyclohexen-(4)-on-(6) $C_{15}H_{15}O_2N = (CH_3)(C_6H_5)C_6H_4(O\cdot CH_3)(:O)\cdot CN$. *B.* Aus Methylphenyldihydroresorcylsäurenitril, Methylalkohol und Schwefelsäure (V., *A.* **294**, 288). Beim Kochen des Nitrils $C_{14}H_{13}O_2N$ (s. o.) mit Natrium, Methylalkohol und Methyljodid (V., *A.* **294**, 286). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 136°. Löslich in Essigester, Eisessig, Benzol, Alkohol, weniger in Äther und siedendem Wasser, schwer in Petroläther und kaltem Wasser, unlöslich in Natronlauge.

6. **Oxy-oxo-carbonsäure** $C_{18}H_{22}O_4 = CH_3\cdot HC<\substack{CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ oder $CH_3\cdot HC<\substack{CO\text{————————}CH_2\\CH[C(OH)(CO_2H)(C_6H_5)]\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$.

Nitril, [6-Benzoyl-dihydrocarvon]-cyanhydrin $C_{18}H_{21}O_2N = CH_3\cdot HC<\substack{CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\C(OH)(CN)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3):CH_2$ oder

$CH_3 \cdot HC<^{CO\text{———————}CH_2}_{CH[C(OH)(CN)(C_6H_5)] \cdot CH_2}>CH \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus dem bei 117—118° schmelzenden Benzoyldihydrocarvon (Bd. VII, S. 735) in verd. Alkohol mit überschüssigem KCN und Salzsäure (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **91**, 702). — Platten (aus Benzol + Petroläther). Sintert bei 115°. F: 117—118°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{12}H_8O_4$.

1. ***[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-ameisensäure, [2-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure*** $C_{12}H_8O_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$.

[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Behandeln von Methyl-β-naphthyl-äther, gelöst in siedendem CS_2, mit Äthoxalylchlorid und $AlCl_3$ und Zersetzung des Produktes mit Wasser; man verseift den Ester mit siedender wäßr. Natronlauge (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 309). — Gelbe wasserhaltige Körner. F: 151°. — Beim Kochen mit Anilin entsteht das Anil des 2-Methoxy-naphthaldehyds-(1) (Syst. No. 1604).

[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure-äthylester $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 75°; Kp_{10}: 235—237° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 309). — Pikrat $C_{15}H_{14}O_4 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 146° (Zers.) (R.).

2. ***[4-Oxy-naphthoyl-(1)]-ameisensäure, [4-Oxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure*** $C_{12}H_8O_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$.

[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure $C_{13}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Behandeln von Methyl-α-naphthyl-äther, gelöst in siedendem CS_2, mit Äthoxalylchlorid und $AlCl_3$ und Zersetzung des Produktes mit Wasser; man verseift den Ester mit Natron (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 305). — Gelbe Körner. F: 164—165° (vorherige Zersetzung). — Beim Kochen mit Anilin entsteht das Anil des 4-Methoxy-naphthaldehyds-(1) (Syst. No. 1604).

[4-Äthoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure $C_{14}H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht analog der vorigen Verbindung (R., *Bl.* [3] **17**, 811). — F: 160°.

[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure-methylester $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure, Methylalkohol und Schwefelsäure (R., *Bl.* [3] **17**, 306). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87°.

[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure-äthylester $C_{15}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure. — Krystalle (aus Alkohol). F: 70°; Kp_{10}: 239—242° (R., *Bl.* [3] **17**, 305). — Pikrat $C_{15}H_{14}O_4 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 82° (R.).

[4-Äthoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure-äthylester $C_{16}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Äthyl-α-naphthyl-äther, gelöst in siedendem CS_2, mit Äthoxalylchlorid und $AlCl_3$ und Zersetzung des Produktes mit Wasser (R., *Bl.* [3] **17**, 811). — Blättchen (aus Alkohol). F: 83°. Kp_{10}: 240—245°.

3. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 3-Oxy-4-formyl-naphthoesäure-(2), 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-carbonsäure-(3)*** $C_{12}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (S. 333) durch Erhitzen mit Chloroform und Natronlauge (GEIGY & Co., D. R. P. 98466; *C.* **1898** II, 836). — Gelbes mikrokrystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 170°.

CHO
OH
CO_2H

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***5-Oxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 4-Oxy-2-benzoyl-benzoesäure, 5-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-2-benzoyl-benzoesäure (Syst. No. 1916) durch Diazotieren

CO_2H
—CO—
OH

und Erhitzen der Diazolösung auf dem Wasserbad (KLIEGL, *B.* **38**, 296). — Blättchen. Zersetzungspunkt 220—222°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol und Chloroform. — Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Benzoesäure oxydiert, durch Schmelzen mit Ätznatron in Benzoesäure und 4-Oxy-benzoesäure gespalten.

2. ***3'-Oxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[3-Oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[3-Amino-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1916) durch Diazotieren in verd. schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoverbindung (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328). — F: 181—182°. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° entstehen 1- und 2-Oxy-anthrachinon.

HO CO₂H —CO—

3. ***4'-Oxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4-Amino-phenol beim Kochen von Phenolphthaleinoxim (Syst. No. 2539) mit verd. Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, *B.* **26**, 176). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210° (F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (F.). — Gibt in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat 2-Anisoyl-benzoesäure und den bei 83° (EGERER, MEYER, *M.* **34** [1913], 80) schmelzenden Methylester dieser Säure (s. u.) (MEYER, TURNAU, *M.* **30**, 485). — $AgC_{14}H_9O_4$. Nädelchen. Lichtbeständig, unlöslich (F.).

CO₂H HO—CO—

2-[4-Methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2-Anisoyl-benzoesäure $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Anisol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in Nitrobenzol und Zersetzung des Produktes mit Salzsäure, neben dem lactoiden Dimethyläther des Phenolphthaleins (Syst. No. 2539) (MEYER, TURNAU, *M.* **30**, 486; vgl. NOURRISSON, *Bl.* [2] **46**, 204; *B.* **19**, 2103). Ist ferner erhältlich, aber weniger vorteilhaft, beim Schütteln von 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure, gelöst in wenig mehr als der berechneten Menge Soda oder verd. Alkalilauge, mit Dimethylsulfat in geringem Überschuß (M., T., *M.* **30**, 485). — Blättchen (aus Wasser). F: 148° (M., T.), 142—143° (N.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Toluol, Chloroform, Eisessig (N.). — Wird von Zink und Salzsäure zu 3-[4-Methoxy-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2514) reduziert (N.). Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht 2-Anisyl-benzoesäure (S. 345) (N.). Beim Destillieren mit Zinkstaub wird Anthracen gebildet (N.). 2-Anisoyl-benzoesäure liefert beim Schmelzen mit Kali Benzoesäure und 4-Oxy-benzoesäure (N.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in Phenol, CH_3Cl, Phthalsäure und ein amorphes Produkt (N.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° entsteht 2-Oxy-anthrachinon (N.), jedoch nur in geringer Menge (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328). — Salze: NOURRISSON, Inaug.-Diss. [Genf 1883], S. 14ff.; *Bl.* [2] **46**, 205; *B.* **19**, 2104. $NH_4C_{15}H_{11}O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 150°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $NaC_{15}H_{11}O_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $KC_{15}H_{11}O_4 + C_{15}H_{12}O_4$. Warzen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $Cu(C_{15}H_{11}O_4)_2 + xH_2O$ (bei 100°). Grünes Harz (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. — $AgC_{15}H_{11}O_4$. Sehr kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter siedendem Alkohol. Schwärzt sich schnell am Licht. Etwas löslich in Wasser und Äther. — $Ca(C_{15}H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{15}H_{11}O_4)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol.

2-[4-Äthoxy-benzoyl]-benzoesäure $C_{16}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* 75 g Phenetol werden mit 30 g Phthalsäureanhydrid und 45 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbad erwärmt; das Produkt wird mit Wasser zersetzt (GRANDE, *G.* **20**, 124). — Krystalle (aus Toluol). F: 135—136°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, CS_2, heißem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser. — $KC_{16}H_{13}O_4$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{16}H_{13}O_4$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. Lichtbeständig. — $Ca(C_{16}H_{13}O_4)_2$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{16}H_{13}O_4)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Schmeckt süßlich.

2-[4-Phenoxy-benzoyl]-benzoesäure $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphenyläther, Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ in CS_2 (KIPPER, *B.* **38**, 2492). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163,5° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Eisessig, Äther, Alkohol, unlöslich in Ligroin. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1236; EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 69. — *B.* Beim Kochen von 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (H. M., *M.* **25**, 1188). Aus 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure und Diazomethan bei 0° in äther. oder alkoh. Lösung (H. M., *M.* **25**, 1193, 1194). — Krystalle (aus Methylalkohol).

F: 134° (H. M., *M.* **25**, 1188)[1]. — Färbt konz. Schwefelsäure schwach citronengelb (H. M., *M.* **25**, 1189).

Pseudomethylester der 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3-Methoxy-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O \cdot CH_3)(C_6H_4 \cdot OH)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2535.

2-[4-Methoxy-benzoyl]-benzoesäure-methylester, 2-Anisoyl-benzoesäure-methylester $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, *M.* **28**, 1236; EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 69. — *B.* Aus 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure in alkal. Lösung und überschüssigem Dimethylsulfat (H. MEYER, TURNAU, *M.* **30**, 485, 487). — Tafeln (aus warmem $CH_3 \cdot OH$). Monoklin prismatisch (GAREIS, SISTAK, *M.* **30**, 488; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 128). F: 83° (EGERER, H. MEYER, *M.* **34** [1913], 80). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine citronengelbe, nach einiger Zeit bräunlich werdende Färbung (H. M., T.).

Pseudomethylester der 2-Anisoyl-benzoesäure, 3-Methoxy-3-[4-methoxy-phenyl]-phthalid $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(O \cdot CH_3)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)}{CO}>O$ s. Syst. No. 2535.

x-Brom-[2-(4-methoxy-benzoyl)-benzoesäure], x-Brom-[2-anisoyl-benzoesäure], x oder x'-Brom-4'-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Anisoyl-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Brom und etwas Eisessig im Druckrohr auf 100° (NOURRISSON, *Bl.* [2] **46**, 205; *B.* **19**, 2104). — Kurze Nadeln (aus Eisessig). F: 194—196°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol oder $CHCl_3$.

2-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_4Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben 2.6-Dibrom-4-amino-phenol beim Kochen einer alkoh. Lösung von Tetrabromphenolphthaleinoxim (Syst. No. 2539) mit verd. Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, STANGE, *B.* **26**, 2261). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 246—248° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

2-[2 oder 3-Nitroso-4-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 2' oder 3'-Nitroso-4'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_9O_5N = HO \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Das von LIMPRICHT (*A.* **300**, 234) unter dieser Formel beschriebene Produkt kann nach O. FISCHER (*J. pr.* [2] **92** [1915], 55) diese Zusammensetzung nicht gehabt haben.

2-[3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 3'.5'-Dinitro-4'-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_8N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch längere Einw. von Nitriersäure auf 2-Anisoyl-benzoesäure in schwefelsaurer Lösung bei 0—5° (Bad. Anilin- & Sodaf., D. R. P. 205036; *C.* **1909** I, 475). — Krystalle (aus Eisessig). F: 205—215° (unscharf).

4. ***4-Oxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(3), 6-Oxy-3-benzoyl-benzoesäure, 5-Benzoyl-salicylsäure***[2]**, *4-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(3)*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht durch Behandlung von 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Salicylsäureäthylester in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser; man verseift ihn mit verd. alkoh. Kalilauge (LIMPRICHT, *A.* **290**, 164). — Tafeln oder feine Nadeln (aus Alkohol). F: 207—210°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, kaum in siedendem Wasser. — Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Bei der Destillation mit Kalk wie auch beim Erhitzen im Druckrohr mit alkoh. Salzsäure entsteht 4-Oxy-benzophenon. — $Ba(C_{14}H_9O_4)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{14}H_8O_4$. Grüne Nadeln. Kaum löslich in Wasser.

6-Äthoxy-3-benzoyl-benzoesäure $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 5-Benzoyl-salicylsäure-äthylesters mit C_2H_5I auf 140°; man verseift ihn mit alkoh. Kali (L., *A.* **290**, 167). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in siedendem Wasser.

6-Oxy-3-benzoyl-benzoesäure-methylester, 5-Benzoyl-salicylsäure-methylester $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht analog dem Äthylester (s. bei der Säure). — Blättchen (aus Alkohol). F: 92° (L., *A.* **290**, 166).

6-Oxy-3-benzoyl-benzoesäure-äthylester, 5-Benzoyl-salicylsäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 97°; sehr leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und Äther (L., *A.* **290**,

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] geben ORNDORFF, KELLEY (*Am. Soc.* **44**, 1523) für diesen Ester den Schmelzpunkt 149—150° an.

[2]) Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.

167). — $KC_{16}H_{13}O_4$. Grüngelbe Schuppen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (L.).

6-Äthoxy-3-benzoyl-benzoesäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. S. 971 bei 6-Äthoxy-3-benzoyl-benzoesäure. — Nadeln (aus Ligroin). F: 56°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und warmem Ligroin (L., *A.* **290**, 167).

6-Benzoyloxy-3-benzoyl-benzoesäure-äthylester $C_{23}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 5-Benzoyl-salicylsäure-äthylesters und Benzoylchlorid (L., *A.* **290**, 169). — Blättchen. F: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

6-Oxy-3-benzoyl-benzoesäure-phenylester, 5-Benzoyl-salicylsäure-phenylester, C-Benzoyl-salol $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Salol mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 und Zersetzung des Produktes mit Wasser (L., *A.* **290**, 168). Beim Erhitzen von 5-Benzoyl-salicylsäure mit $POCl_3$ und Phenol (L.). — Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol.

6-Oxy-3-[3-nitro-benzoyl]-benzoesäure, 5-[3-Nitro-benzoyl]-salicylsäure, 3'-Nitro-4-oxy-benzophenon-carbonsäure-(3) $C_{14}H_9O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht aus Salicylsäureäthylester, 3-Nitro-benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2; man verseift mit alkoh. Kali (LIMPRICHT, *A.* **290**, 170). — Prismen. F: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{16}H_{13}O_6N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei der Säure. — Blättchen. F: 116°; leicht löslich in Alkohol und Äther (L., *A.* **290**, 170).

5. ***γ-Oxo-γ-[1-oxy-naphthyl-(x)]-α-propylen-α-carbonsäure (?), γ-Oxo-γ-[1-oxy-naphthyl-(x)]-crotonsäure (?), β-[1-Oxy-naphthoyl-(x)]-acrylsäure (?)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Lacton $HC\langle{}^{CH-C(C_{10}H_6\cdot OH)_2}_{CO-O}$ (Syst. No. 2542) beim Erhitzen von Maleinsäureanhydrid mit 2 Mol.-Gew. α-Naphthol und $ZnCl_2$ auf 160° (BURCKHARDT, *B.* **18**, 2868). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). F: 90°. Löslich in Wasser, Ammoniak, Salzsäure; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in CS_2 und Benzol. Zeigt Fluorescenz. — $Pb(C_{14}H_9O_4)_2$.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***5 oder 4-Oxy-2-phenacetyl-benzoesäure, 4 oder 5-Oxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)***[1] $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formeln.

$HO-C_6H_3(CO_2H)-CO\cdot CH_2-C_6H_5$ oder $HO-C_6H_3(CO_2H)-CO\cdot CH_2-C_6H_5$

Äthyläthersäure $C_{17}H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5 oder 6-Äthoxy-3-benzal-phthalid (Syst. No. 2515) beim Erwärmen mit Kalilauge (ONNERTZ, *B.* **34**, 3738). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: 95—96°. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Äther. — Reduktion in alkal.-wäßr. Lösung mit Natriumamalgam führt zur entsprechenden (nicht isolierten) Oxy-äthoxy-dibenzylcarbonsäure, die leicht in ihr Lacton (5 oder 6-Äthoxy-3-benzyl-phthalid, Syst. No. 2514) übergeht. Beim Kochen mit Hydroxylamin in schwach alkal. Lösung entsteht die Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\text{———}O}_{C(CH_2\cdot C_6H_5):N}$ (Syst. No. 4300). Mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht die Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\text{———}N\cdot C_6H_5}_{C(CH_2\cdot C_6H_5):N}$ (Syst. No. 3635).

Amid der Äthyläthersäure $C_{17}H_{17}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5 oder 6-Äthoxy-3-benzal-phthalid beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° (O., *B.* **34**, 3738). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 149—151°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, CS_2, Ligroin, sonst leichter löslich. — Wird von Acetylchlorid in ein Lactam $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3\langle{}^{C(:CH\cdot C_6H_5)}_{CO}\rangle NH$ (Syst. No. 3239) übergeführt.

2. ***5 oder 4-Oxy-2-phenacyl-benzoesäure, 4' oder 5'-Oxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(2')***[1] $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formeln.

$HO-C_6H_3(CO_2H)-CH_2\cdot CO-C_6H_5$ oder $HO-C_6H_3(CO_2H)-CH_2\cdot CO-C_6H_5$

[1]) Bezifferung des Desoxybenzoins in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

Äthyläthersäure $C_{17}H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6 oder 7-Äthoxy-3-phenyl-isocumarin $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH:C\cdot C_6H_5\\ CO-O\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2515) beim Erwärmen mit Kalilauge (ONNERTZ, *B.* **34**, 3742). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Reduktion in alkal.-wäßr. Lösung mit Natriumamalgam führt zur entsprechenden (nicht isolierten) Oxy-äthoxy-dibenzyl-carbonsäure, die leicht in das Lacton $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\cdot O\\ CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2514) übergeht. Beim Kochen mit Hydroxylamin in schwach alkal. Lösung entsteht das normale Oxim (s. u.). Mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung bildet sich das normale Phenylhydrazon (Syst. No. 2055).

Oxim der Äthyläthersäure $C_{17}H_{17}O_4N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der entsprechenden Säure beim Kochen mit Hydroxylamin in schwach alkal. Lösung (O., *B.* **34**, 3743). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 174° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. — Geht bei 175° unter Wasseraustritt in die Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO\cdot O\cdot N\\ CH_2—C\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4300) über.

3. ***6-Oxy-3-phenacetyl-benzoesäure, 5-Phenacetyl-salicylsäure***[1]***, 4-Oxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(3)***[2] $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von $AlCl_3$ in eine Mischung von Phenylessigsäurechlorid, Salicylsäure und Nitrobenzol bei 58—64° und Eintragen des Produktes in eisgekühlte sehr verd. Salzsäure (GLASSNER, *M.* **28**, 282). — Rechteckige Tafeln (aus Alkohol-Wasser). F: 224°. Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in warmem Benzol und CS_2, fast unlöslich in Wasser. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol Blutrotfärbung. — Gibt mit 7,5 At.-Gew. Brom in Eisessig ein Dibrom-4-oxy-desoxybenzoin (Bd. VIII, S. 166). Gibt bei 12-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 180—200° 4-Oxy-desoxybenzoin (Bd. VIII, S. 165). Spaltet sich mit konz. wäßr. Kalilauge bei 170—220° in Toluol und 4-Oxy-isophthalsäure. — $NaC_{15}H_{11}O_4 + {}^1/_2 H_2O$. Seidenglänzende federartige Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $AgC_{15}H_{11}O_4$. Weißer, käsiger, schwach lichtempfindlicher Niederschlag.

$C_6H_5-CH_2\cdot CO-C_6H_3(CO_2H)-OH$

Acetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Oxy-3-phenacetyl-benzoesäure und Acetanhydrid bei 140—150° (GLASSNER, *M.* **28**, 287). — Nadeln (aus Alkohol-Wasser). F: 140°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Durch Alkalien sehr leicht verseifbar; wird schon durch heißes Wasser verseift, ebenso durch warmen Alkohol.

Oxim $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Oxy-3-phenacetyl-benzoesäure und überschüssigem $NH_2\cdot OH$ in siedendem Alkohol (GLASSNER, *M.* **28**, 290). — Weiße Krystalle (aus heißem Alkohol + Wasser). F: 170°. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol eine dunkelazurblaue Färbung.

4. ***2'-Oxy-α-oxo-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt das Gemisch von Phthalsäure oder deren Anhydrid, o-Kresol und Borsäure auf 170—180° (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1635). — Tafeln (aus Eisessig). F: 196—197°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen orangerot unter Bildung von 1-Oxy-2-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 349).

$(CH_3)(OH)C_6H_3-CO-C_6H_4(CO_2H)$

5. ***4'-Oxy-α-oxo-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von o-Kresolphthaleinoxim (Syst. No. 2539) mit verd. Schwefelsäure, neben 2-Oxy-5-amino-toluol (FRIEDLÄNDER, STANGE, *B.* **26**, 2263). — Nadeln (aus Wasser). F: 230° (Zers.).

$HO-C_6H_3(CH_3)-CO-C_6H_4(CO_2H)$

2-[4-Methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 200 g o-Kresolmethyläther mit 240 g Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von 240 g $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbad und behandelt das Produkt mit Eis und Salzsäure (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1630). — Krystallpulver (aus

[1] Bezifferung der Salicylsäure in diesem Handbuch s. S. 43.
[2] Bezifferung des Desoxybenzoins in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

Methylalkohol). F: 176°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Benzol. — Konz. Schwefelsäure kondensiert bei 155° zu 2-Methoxy-1-methyl-anthrachinon und 2-Oxy-1-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 348).

2-[x-Brom-4-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, x'-Brom-4'-oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch allmähliches Eintragen einer Lösung von 6 Tln. Brom (in 6 Tln. Eisessig) in die Lösung von 1 Tl. o-Kresolphthalein (Syst. No. 2539) in 10 Tln. Alkohol und mehrtägiges Stehen der Lösung (FRAUDE, *A.* **202**, 159). — Krystallbüschel (aus Alkohol + Wasser). F: 228°. Löslich in Alkohol, schwerer in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 150° eine dunkelgelbe Färbung. Erwärmen mit PCl_5 und Zersetzung des Produktes mit Wasser führt zu 4'-Chlor-x'-brom-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 758). — $BaC_{15}H_9O_4Br$ (bei 115°). Gelbe Krystalle.

x oder x'-Brom-4'-methoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{13}O_4Br = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot C_6H_2Br(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2-[4-Methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure (S. 973) mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1631). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 219—220°. Löslich in Alkohol, Eisessig. — Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen dunkler, wahrscheinlich unter Bildung eines Brommethoxymethylanthrachinons [grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 179—180°].

6. ***6'-Oxy-a-oxo-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[6-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 6'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalsäure und p-Kresol beim Erhitzen mit Borsäure, neben dem entsprechenden Dimethylfluoran (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1637). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 194—195°. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure und rauchender Schwefelsäure orangerot unter Bildung von 4-Oxy-1-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 349).

[Formel: CH_3, CO_2H, $-CO-$, OH]

2-[6-Methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresol-methyläther mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbad und Zersetzung des Produktes mit Eis und Salzsäure (B., G., W., *Soc.* **91**, 1633). — Krystalle. F: 122°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 4-Methoxy-1-methyl-anthrachinon.

7. ***2'-Oxy-a-oxo-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäure und m-Kresol mit Borsäure, neben dem entsprechenden Dimethylfluoran (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1636). — Prismatische Tafeln (aus Methylalkohol). F: 210—211°. — In konz. Schwefelsäure löslich mit gelber Farbe, die beim Erhitzen orangerot wird unter Bildung von 4-Oxy-2-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 350).

[Formel: OH, CO_2H, CH_3-, $-CO-$]

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***γ-Oxy-a-oxo-a.γ-diphenyl-propan-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-a-benzoyl-propionsäure, [a-Oxy-benzyl]-benzoyl-essigsäure, β-Phenyl-a-benzoyl-hydracrylsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Phenylmercapto-β-phenyl-a-benzoyl-propionsäure-äthylester, [a-Phenylmercapto-benzyl]-benzoyl-essigsäure-äthylester $C_{24}H_{22}O_3S = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2,5 g Benzal-benzoyl-essigsäure-äthylester (S. 777) und 1 g Thiophenol in Benzol mit wenig Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 465). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe.

2. ***γ-Oxo-β-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan-a-carbonsäure, γ-Oxo-β-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-buttersäure, β-Phenyl-β-[4-oxy-benzoyl]-propionsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Phenyl-β-[4-methoxy-benzoyl]-propionsäure, β-Phenyl-β-anisoyl-propionsäure $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen des bei 123° schmelzenden a-Oxy-β-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-butyrolactons (Syst. No. 2535) mit verd. Salzsäure (ERLENMEYER jun., *A.* **333**, 221; E., LATTERMANN, *A.* **333**, 272). Entsteht auch beim Auflösen der Lactone $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH$—$C \cdot C_6H_5$ / $O \cdot CO \cdot CH$ (I) oder

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C\!=\!=\!C \cdot C_6H_5$ ($O \cdot CO \cdot CH_3$) (II) (Syst. No. 2515) in Natronlauge (E., *B.* **36**, 2524; *A.* **333**, 218; E., L., *A.* **333**, 274). — Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (E.; E., L.). Gibt mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure das Lacton II (E., *B.* **38**, 3127).

3. ***γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Oxy-α-oxo-β.γ-diphenyl-buttersäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und 10%iger Natronlauge (ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 3119). Aus ihrem Anhydrid (α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton, Syst. No. 2483) durch mehrtägige Einw. von starkem Alkali (E., *B.* **38**, 3123). — Diamantglänzende Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Gibt beim Erwärmen mit NaOH Benzaldehyd. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure α-Oxo-β.γ-diphenyl-butyrolacton. Gibt mit Hydroxylamin ein amorphes, bei 96° schmelzendes Oxim. Behandelt man eine Lösung des Natriumsalzes unter Einleiten von Kohlendioxyd mit Natriumamalgam und erhitzt nach dem Ansäuern die Lösung einige Zeit, so werden 2 stereoisomere α-Oxy-β.γ-diphenyl-butyrolactone (Syst. No. 2514), die Verbindung $\left[\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH - C(OH) - \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot CO \end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 2842), α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (S. 256) und α.α'-Dioxy-α.α'-dibenzyl-bernsteinsäure (S. 568) erhalten. Mit Phenylhydrazin entsteht ein Phenylhydrazon $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ O \text{———————} CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2483).

4. ***2'-Oxy-α-oxo-3'.5'-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2-Oxy-3.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-3'.5'-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{16}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalsäure und asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) beim 2-stdg. Erhitzen mit Borsäure auf 180° (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1637). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 165—166°. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen oder auf Zusatz von rauchender Schwefelsäure orangerot unter Bildung von 4-Oxy-1.3-dimethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 351).

2-[2-Methoxy-3.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von asymm. m-Xylenol-methyläther und Phthalsäureanhydrid beim Erhitzen mit $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbad und Zersetzung des Produktes mit Eis und Salzsäure (B., G., W., *Soc.* **91**, 1634). — F: 188—189°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol. — Die schmutziggrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rot unter Bildung von 4-Methoxy-1.3-dimethyl-anthrachinon.

i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. **3-Oxy-9-oxo-fluoren-carbonsäure-(2), 3-Oxy-fluorenon-carbonsäure-(2)** $C_{14}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei etwa 20 Minuten langem Kochen von 10 g γ-Oxo-α-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-α-butylen-β-carbonsäure-äthylester (S. 879) mit 60 ccm 25%igem wäßr. Kali (ERRERA, LA SPADA, *G.* **35** II, 542). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 277—279° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol und Essigester, mehr löslich in siedender Essigsäure und Xylol. — $NaC_{14}H_7O_4 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. — $KC_{14}H_7O_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $AgC_{14}H_7O_4$. Ziemlich lichtbeständiger gelatinöser Niederschlag. Kaum löslich in Wasser.

3-Methoxy-fluorenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_6(O \cdot CH_3)(:O) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Methylesters der 3-Methoxy-fluorenon-carbonsäure-(2) mit Basen bis zur völligen Lösung (E., LA S., *G.* **35** II, 545). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 261° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

3-Oxy-fluorenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_6(OH)(:O) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Oxy-fluorenon-carbonsäure-(2) durch mehrstündiges Erhitzen mit CH_3I im Einschmelzrohr bei 100° (E., LA S., *G.* **35** II, 544). — Gelbe Nädelchen (aus Xylol). F: 250°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, mehr löslich in siedendem Xylol; leicht löslich in Alkalien unter Rotfärbung.

3-Methoxy-fluorenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_{13}H_6(O\cdot CH_3)(:O)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 3-Oxy-fluorenon-carbonsäure-(2)-methylester beim Schütteln mit wäßr. Kali und Dimethylsulfat (E., LA S., *G.* **35** II, 545). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 169°. Schwer löslich in Methylalkohol.

2. α-Oxy-γ-oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen-β-carbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-α-benzoyl-acrylsäure, β-Oxy-α-benzoyl-zimtsäure, β-Oxy-chalkon-α-carbonsäure[1]) $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot C(OH):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Dibenzoylessigsäure $(C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot CO_2H$, S. 830.

β-Acetoxy-α-benzoyl-zimtsäure-äthylester $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kupfer-dibenzoylessigsäureäthylester (S. 831), verteilt in absol. Äther, und Acetylchlorid (BERNHARD, *A.* **282**, 184). — Nichtflüchtiges Öl. — Wird von Natriumäthylat in alkoh. Lösung in Essigester und Natrium-dibenzoylessigester gespalten. Brom erzeugt bei —18° Acetylbromid und Dibenzoylbromessigsäureäthylester (S. 831).

β-Benzoyloxy-α-benzoyl-zimtsäure-äthylester $C_{25}H_{20}O_5 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten, aus Kupfer-benzoylessigester und Benzoylchlorid in Äther (BERNHARD, *A.* **282**, 158). — Prismen (aus kalter äther. Lösung). F: 98°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat Dibenzoylessigester und Äthylbenzoat. Brom erzeugt bei —15° Dibenzoylbromessigsäureäthylester.

β-Methoxy-α-benzoyl-zimtsäure-nitril $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Silbersalzes des Dibenzoylessigsäurenitrils mit überschüssigem Methyljodid im Druckrohr auf 100° (SEIDEL, *J. pr.* [2] **58**, 154). — Schwach gelb gefärbte Nädelchen (aus Benzol durch Ligroin). F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther. — Ist gegen Wasser sehr empfindlich.

β-Benzoyloxy-α-benzoyl-zimtsäure-nitril, „Tribenzoylacetonitril" $C_{23}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei längerem Kochen des Silbersalzes des Dibenzoylessigsäurenitrils, in wenig Äther suspendiert, mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (S., *J. pr.* [2] **58**, 155). — Weiße Krystalle (aus Benzol und etwas Ligroin). F: 138°. — Sehr unbeständig gegen Alkalien, zerfällt damit sofort in Dibenzoylessigsäurenitril und Benzoesäure. Liefert beim Schütteln mit wäßr. Ammoniak β-Imino-β-phenyl-α-benzoyl-propionsäure-nitril (S. 831).

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_4$.

1. *γ-Oxy-α-oxo-γ-phenyl-β-benzal-buttersäure* $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Die Salze entstehen durch Einw. von Alkalien auf α-Oxo-γ-phenyl-β-benzal-butyrolacton $C_6H_5\cdot CH:C$——$CH\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 2484) in der Kälte (ERLENMEYER jun., *B.* **32**, 1453). — $NaC_{17}H_{13}O_4 + 4H_2O$ (lufttrocken). Nädelchen (aus wenig Wasser), die bei 100° wasserfrei werden, während sie im Vakuum nur 2 Mol. H_2O abgeben. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. — $AgC_{17}H_{13}O_4$. Gelatinöser, später körniger Niederschlag. — $Ba(C_{17}H_{13}O_4)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

2. *7 oder 1-[α-Oxy-isopropyl]-fluorenon-carbonsäure-(1 oder 7)* $C_{17}H_{14}O_4 =$ $(CH_3)_2(HO)C-C_6H_3\langle CO \rangle C_6H_3-CO_2H$ oder $HO_2C-C_6H_3\langle CO \rangle C_6H_3-C(OH)(CH_3)_2$.

B. Neben Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) (S. 887), wenig Methylisopropylfluorenon (Bd. VII, S. 494) und anderen Körpern, beim Behandeln von Retenchinon (Bd. VII, S. 819) mit alkal. Permanganatlösung (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 146). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter vorhergehender Rotfärbung gegen 190°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, leichter in Alkohol, am leichtesten in Eisessig. — Wird von $KMnO_4$ zu Oxalsäure und von Chromsäuregemisch zu Fluorenon-dicarbonsäure-(1.7) oxydiert. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Liefert beim Schmelzen mit KOH Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.4') oder -(2.4.3') (Bd. IX, S. 986). — $AgC_{17}H_{13}O_4$. Gelber flockiger Niederschlag. — $Ba(C_{17}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln.

[1]) Bezifferung des Chalkons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

Oxim $C_{17}H_{15}O_4N = HO \cdot N:C_{13}H_6[C(OH)(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer Lösung des Ammoniumsalzes der [α-Oxy-isopropyl]-fluorenon-carbonsäure (S. 976) mit salzsaurem Hydroxylamin (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 150). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Verändert sich nicht bei 270°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in $CHCl_3$ und Äther.

4. 2.4-Diphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $C_{19}H_{18}O_4 =$
$(HO)(C_6H_5)C<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \text{———} CO\end{smallmatrix}>CH \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{21}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C_6H_6(OH)(:O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Diese Konstitution besitzt nach DIECKMANN, v. FISCHER (*B.* **44** [1911], 966) die in Bd. VII, S. 480 behandelte Verbindung $C_{21}H_{22}O_4$ vom Schmelzpunkt 168° aus Benzalacetophenon, Acetessigester und Natriumäthylat.

k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure $C_{16}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Lacton $\begin{smallmatrix}C_6H_4 \cdot C \cdot CO \\ C_6H_4 \cdot C \cdot O\end{smallmatrix}>CO$ (Syst. No. 2485) mit konz. Natronlauge (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **38**, 444). — Nur in Form ihrer Salze beständig. — **Natriumsalz.** Krystalle. — $BaC_{16}H_8O_4$. Schwach gelbe verfilzte Nädelchen.

[Formel: Phenanthrenring mit HO und $CO \cdot CO_2H$]

2. 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1), Anhydroacetonbenzil-β-carbonsäure $C_{18}H_{14}O_4 =$
$\begin{smallmatrix}C_6H_5 \cdot C \cdot C(C_6H_5)(OH) \\ HC \text{————} CO\end{smallmatrix}>CH \cdot CO_2H$. Zur Stellungsbezeichnung β vgl. JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1020. — *B.* Durch Kondensation von Acetondicarbonsäure mit Benzil mittels wäßr.-alkoh. Kalilauge (J., LANDER, *Soc.* **71**, 140). — Krystallisiert wasserfrei in länglichen dicken Tafeln (F: 167—168°) und mit 1 H_2O in dünnen Tafeln oder flachen Nadeln, die auf dem Wasserbade schmelzen, dann wieder erstarren und bei 167—168° von neuem schmelzen. — Wird in Sodalösung durch kalte Permanganatlösung schnell oxydiert. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung. Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure in 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) (Bd. VII, S. 507) verwandelt. Gibt bei der Oxydation mit Hypobromit Diphenylmaleinsäure (Bd. IX, S. 944) und Diphenylfumarsäure. Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd eine Säure $C_{18}H_{12}O_4$ (s. u.). Bildet mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{48}H_{38}O_5N_4$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947). — $AgC_{18}H_{13}O_4$. Weißer Niederschlag.

Säure $C_{18}H_{12}O_4$. *B.* Durch Oxydation von Anhydroacetonbenzil-β-carbonsäure mit Chromtrioxyd (JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 143). — Nadeln. F: 205—207° (Gasentwicklung). — $AgC_{18}H_{11}O_4$.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{19}H_{16}O_4$.

1. ***2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-carbonsäure-(1)*** bezw. ***2-Phenyl-3-benzoyl-cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_{19}H_{16}O_4 =$
$\begin{smallmatrix}C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \\ HO \cdot C \text{———} CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot CO_2H$ bezw. $\begin{smallmatrix}C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CH(C_6H_5) \\ OC \text{———} CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot CO_2H$ s. S. 838.

2. ***2.3-Diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5)-essigsäure-(1), α-Anhydrobenzillävulinsäure*** $C_{19}H_{16}O_4 = \begin{smallmatrix}(HO)(C_6H_5)C \cdot C(C_6H_5) \\ H_2C \text{———} CO\end{smallmatrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Benzil mit Lävulinsäure und Kalilauge in alkoh. Lösung, neben geringen Mengen β-Anhydrobenzillävulinsäure (S. 978) (JAPP, MURRAY, *Soc.* **71**, 146). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Benzol und Äther, sehr wenig in heißem Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure braune Färbung. — Das Natriumsalz wird langsam durch Permanganat in der Kälte oxydiert. Durch kurzes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) entsteht 2.3-Diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5)-essigsäure-(1) (S. 782), durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,75)

und rotem Phosphor 1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopentan (Bd. V, S. 652). Durch Hydroxylamin entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{19}O_4N$ (?) (s. u.). — $Ba(C_{19}H_{15}O_4)_2 + 5H_2O$.

Verbindung $C_{19}H_{19}O_4N$ (?). *B.* Aus α-Anhydrobenzillävulinsäure und Hydroxylamin (J., M., *Soc.* **71**, 149). — Weiße Nadeln (aus Essigester durch Benzol). F: 122—123° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_{19}H_{18}O_4N$ (bei 100°). Weißer Niederschlag.

3. ***2.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5)-essigsäure-(1), β-Anhydrobenzillävulinsäure*** $C_{19}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C(C_6H_5)(OH) \\ HC \text{———} CO \end{matrix}$ $>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. bei α-Anhydrobenzillävulinsäure (S. 977). — Die Säure geht schnell in ihr Lacton (Syst. No. 2485) über (JAPP, MURRAY, *Soc.* **71**, 147). Das Natriumsalz wird durch Permanganat in der Kälte sofort oxydiert (J., M.). — $AgC_{19}H_{15}O_4$. Weißer Niederschlag (J., M.).

4. 2-Phenyl-4-styryl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $C_{21}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CH:CH)(HO)C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

Äthylester (Acetessigester-Dibenzalaceton) $C_{23}H_{24}O_4 = (C_6H_5)(C_6H_5\cdot CH:CH)C_6H_6(OH)(:O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 95 [1]). *B.* Durch Kondensation von Dibenzalaceton und Acetessigester in alkoh. Lösung mit Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* **35**, 396). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, Ligroin. — Wird durch Sättigen der Chloroformlösung mit Chlorwasserstoff oder durch Erhitzen mit Natronlauge zu 2-Phenyl-4-styryl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 784) kondensiert.

l) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_4$.

1. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-carboxy-methid]-(4)*** bezw. ***Phenyl-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-essigsäure, 4-[Phenyl-carboxy-methyl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<\begin{matrix} C[:C(C_6H_5)(CO_2H)]\cdot CH \\ CO \text{—————} C\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix} C[CH(C_6H_5)(CO_2H)]:CH \\ CO \text{—————} CO \end{matrix}$.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-cyan-methid]-(4) bezw. **Phenyl-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-acetonitril, 4-[Phenyl-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{18}H_{11}O_2N = C_{11}H_6O_2(C_6H_5)(CN)$. *B.* Aus einer Lösung von 2,6 g des Natriumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1573) in 50 ccm Wasser und einer mit 1 Mol.-Gew. NaOH versetzten Lösung von 1,2 g Benzylcyanid in 50 ccm Alkohol (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3689). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 201°; leicht löslich in warmem Äther, Eisessig und Benzol, kaltem Aceton und Chloroform; löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe; die alkoh. Lösung färbt sich mit NaOH rot (S., C.). — Gibt mit Metallbeizen Färbungen (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129).

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-cyan-methid]-(4) $C_{19}H_{13}O_2N = (CH_3\cdot O)(O:)C_{10}H_5:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 4-[Phenyl-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2), Dimethylsulfat und Natronlauge (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3690). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig, Aceton oder Essigester). F: 190°. Löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Chloroform.

2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-cyan-methid]-(4) $C_{20}H_{15}O_2N = (C_2H_5\cdot O)(O:)C_{10}H_5:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Bei 6—8-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 4-[Phenyl-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2) mit Natronlauge und Äthyljodid (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3690). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 163—165°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, warmem Alkohol, warmem Eisessig und warmem Äther, schwer in Petroläther.

Semicarbazon des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-cyan-methids]-(4) bezw. des 4-[Phenyl-cyan-methyl]-naphthochinons-(1.2) $C_{19}H_{14}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{11}H_6O(C_6H_5)(CN)$. Gelbe Spieße (aus Alkohol). F: 272—275° (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129).

---

1) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BORSCHE, *A.* **375**, 156.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[(4-nitro-phenyl)-cyan-methid]-(4) bezw. **[4-Nitro-phenyl]-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-acetonitril, 4-[(4-Nitro-phenyl)-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{18}H_{10}O_4N_2 = C_{11}H_6O_2(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus einer Lösung von 1,3 g Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in 25 ccm heißem Wasser, 0,8 g 4-Nitro-benzylcyanid in 30 ccm Alkohol und $^1/_2$ ccm 10-facher n-Natronlauge in der Hitze (Sachs, Craveri, *B.* **38**, 3693). — Gelbes Pulver (aus Eisessig). F: 220°; leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther, leicht in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot, in Alkalien permanganatfarben (S., C.). — Färbt Metallbeizen an (S., Berthold, Zaar, *C.* **1907** I, 1129).

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[(4-nitro-phenyl)-cyan-methid]-(4) $C_{19}H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)(O:)C_{10}H_5:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 4-[(4-Nitro-phenyl)-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2), Dimethylsulfat und Natronlauge in Acetonlösung (Sachs, Craveri, *B.* **38**, 3693). — Stäbchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 243°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther, in kaltem Essigester, Aceton und Chloroform.

2. ***2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure*** $C_{18}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2.2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1') (Bd. VI, S. 1051) in verd. Natronlauge mit der theoretischen Menge $KMnO_4$ (in 3%iger Lösung); man erwärmt nach jedem Zusatz von $KMnO_4$ und fällt die filtrierte Lösung mit HCl (Walder, *B.* **16**, 299). Neben der Verbindung $C_{20}H_{12}O_3$ (Bd. VI, S. 1052) aus einer natronalkalischen Lösung des 2.2'-Dioxy-dinaphthyls-(1.1') und einer alkal. Ferricyankaliumlösung (Bünzly, Decker, *B.* **38**, 3269). — Prismen (aus Alkohol), Schuppen (aus siedendem Eisessig). F: 256° (W.), 255° (B., D.). Äußerst wenig löslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig; leicht löslich in Natron und Kalilauge und in Alkalicarbonaten, aber nicht in Barytwasser (W.). Wird von warmer konz. Schwefelsäure mit dunkelroter, schwach grün fluorescierender Farbe gelöst (W.). — Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 190—200° zu 2^1-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-o-toluylsäure (S. 367) reduziert (W.). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in β-Naphthol und Phthalsäure (W.). Liefert beim 4—6-stdg. Erhitzen mit $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr die Säure $O(C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ (?) (s. u.) (W.). — $NaC_{18}H_{11}O_4$ (bei 120°). Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, reichlich in heißem Wasser (W.). — $AgC_{18}H_{11}O_4$ (bei 120°). Gelatinöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser (W.). — $Ba(C_{18}H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$ (bei 140°). Gelatinöser weißer Niederschlag. Wenig löslich in Wasser (W.).

2-[2-Acetoxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure $C_{20}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Walder, *B.* **16**, 302). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 170°. Leicht löslich in Ammoniumcarbonat, sehr leicht in Ammoniak.

Anhydroderivat der 2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure $C_{36}H_{22}O_7 = O(C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ (?). *B.* Bei 4—6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure (s. o.) mit 4 Tln. $ZnCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 210—230° (Walder, *B.* **16**, 305). — Krystalle (aus $CHCl_3$). F: 146°. Reichlich löslich in kochendem Alkohol und $CHCl_3$, Alkalien und Alkalicarbonaten.

2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure-methylester $C_{19}H_{14}O_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die warme methylalkoholische Lösung der 2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure (Walder, *B.* **16**, 301). Aus dem Silbersalz der 2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure und Methyljodid unter Rückfluß (W.). — Prismen (aus Benzol). F: 199°. Leicht löslich in warmem Benzol und Methylalkohol.

2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure-äthylester $C_{20}H_{16}O_4 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die lauwarme alkoh. Lösung der 2-[2-Oxy-naphthoyl-(1)]-benzoesäure (Walder, *B.* **16**, 302). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, wenig in Methylalkohol und Äther.

3. ***2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure*** $C_{18}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von α-Naphthol, Phthalsäureanhydrid und krystallisierter Borsäure mit konz. Schwefelsäure auf ca. 130°, neben 9-Oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 367) (Deichler, Weizmann, *B.* **36**, 553; vgl. D. R. P. 134985; *C.* **1902** II, 1085). Durch Erhitzen des (aus Phthalsäure, α-Naphthol und Chlorzink erhältlichen) α-Naphthofluorans $C_{10}H_6{<}^{O}_{C}{>}C_{10}H_6$, $C_6H_4{<}_{CO}{>}O$ (Syst. No. 2757) mit 3 Tln. Ätzkali und etwas Wasser im Autoklaven auf 150—160° (D., W., *B.* **36**, 556; vgl. D. R. P. 141025; *C.* **1903** I, 1197). — *Darst.* Man verschmilzt 50 g Phthalsäureanhydrid mit 150 g Borsäure, vermischt die gepulverte

Masse mit 50 g α-Naphthol und 50 g Borsäure, erhitzt auf 170° und dann noch ca. 1 Stde. auf 190°, bis das Produkt erstarrt ist; die Schmelze wird einige Male mit Wasser ausgekocht, dann in Soda gelöst und das Filtrat mit Säuren gefällt (D., W., *B.* **36**, 559). — Nädelchen (aus Benzol oder Benzol + Ligroin). F: 186°; Kp: 265—270° (partielle Zersetzung), sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Ligroin, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, $CHCl_3$, Aceton, Eisessig (D., W., *B.* **36**, 554). Die Lösung in Alkalien ist citronengelb, in konz. Schwefelsäure bräunlichgelb; die schwefelsaure Lösung wird beim Erwärmen unter Zusatz von Borsäure blaurot mit zinnoberroter Fluorescenz unter Bildung von 9-Oxy-naphthacenchinon (D., W., *B.* **36**, 554; D. R. P. 134985). Läßt sich durch PCl_5 in 9-Chlor-naphthacenchinon (Bd. VII, S. 826) überführen (ORCHARDSON, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 117). — Natrium und Kaliumsalz bilden blaßgelbe Schuppen und Blätter, die in Wasser sehr leicht löslich sind (D., W., *B.* **36**, 554). — Bariumsalz. In Wasser fast unlöslich (D., W., *B.* **36**, 555).

2-[1-Acetoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{20}H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 10 g 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit 10 g entwässertem Natriumacetat und 50 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 555). — Krystalle (aus Benzol oder Methylalkohol). Wird bei 110° gelb, dann hellrot und schmilzt bei 190°.

2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-methylester $C_{19}H_{14}O_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 560). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich.

2-[1-Methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-methylester $C_{20}H_{16}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 40 g 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit einer 25%igen Lösung von 40 g KOH und 30 g Dimethylsulfat (ORCHARDSON, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 120). — Krystalle (aus Eisessig). F: 110°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,42) in der Kälte 2-[4-Nitro-1-methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-methylester (S. 981).

2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-äthylester $C_{20}H_{16}O_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-methylester (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 560). — Hellgelbe Krystalle. F: 91°.

3.6-Dichlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{10}O_4Cl_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 108 g [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid und 72 g α-Naphthol mit 350 g Borsäure 3 Stdn. auf 180—190° (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 282). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol; löst sich in Soda mit tiefgelber Farbe. — Brom erzeugt 3.6-Dichlor-2-[4-brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) 1.4-Dichlor-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 368).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_8O_4Cl_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim schnellen Erhitzen von 100 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 50 g α-Naphthol mit 300 g Borsäure auf 250°, neben Tetrachlornaphthofluoran

$$C_{10}H_6{<}^{O}_{C}{>}C_{10}H_6 \qquad C_6Cl_4{<}_{CO}{>}O$$

(Syst. No. 2757) (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 286). Beim Schmelzen von Tetrachlornaphthofluoran mit KOH bei 250° (H., N., W.). — Orange Nadeln (aus Xylol). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Äther. — Brom erzeugt 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure 1.2.3.4-Tetrachlor-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 368).

2-[4-Brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_4Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 60 g 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure, suspendiert in CS_2, durch langsame Zugabe von 40 g Brom (ORCHARDSON, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 118). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 236°. — Liefert mit H_2SO_4 bei 140° 10-Brom-9-oxy-naphthacenchinon.

3.6-Dichlor-2-[4-brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_9O_4Cl_2Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure und Brom in CS_2 bei 24-stdg. Stehen und darauffolgendem 3-stdg. Erwärmen (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 283). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 221° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Benzol. Die alkal. Lösung ist tiefgelb. — Liefert beim Erhitzen mit Borsäure und konz. Schwefelsäure auf 160° 1.4-Dichlor-9.10-dioxy-naphthacenchinon.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_7O_4Cl_4Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 50 g 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-

benzoesäure (S. 980) in Eisessig mit 20 g Brom 36 Stdn. (H., N., W., *Soc.* **95**. 287). — Gelblichgrünes Krystallpulver (aus Xylol). F: 216°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Nitrobenzol. — Liefert beim Erhitzen mit Borsäure und konz. Schwefelsäure 1.2.3.4-Tetrachlor-9.10-dioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 483).

2-[4-Nitro-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_6N = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[4-Nitro-1-methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-methylester durch 5-stdg. Kochen mit konz. Kalilauge (ORCHARDSON, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 121). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. Löslich in Alkali mit orangeroter Farbe. Zersetzt sich mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickoxyden. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig 10-Amino-9-oxy-naphthacenchinon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 1878).

OH
CO
CO
NH_2

2-[4-Nitro-1-methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-methylester $C_{20}H_{15}O_6N = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[1-Methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure-methylester und Salpetersäure (D: 1,42) in der Kälte (O., W., *Soc.* **89**, 121). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 136°.

3 oder 6-Nitro-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_6N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt die Schmelze aus 50 g [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und 150 g Borsäure 3 Stdn. mit 40 g α-Naphthol und 75 g Borsäure auf 180° (BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1590). — Orange Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 200°. — Liefert beim Behandeln mit Ferrosulfat und Natriumcarbonat 3 oder 6-Amino-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1920).

4 oder 5-Nitro-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_6N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit α-Naphthol und Borsäure auf 180° (B., F., W., *Soc.* **91**, 1591). — Gelbes Pulver. F: 130—140°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig.

4. ***2.3-Diphenylen-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1), Isophenanthroxylenacetessigsäure*** $C_{18}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C{=}C(CO_2H) \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4\cdot C(OH){-}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. Zur Konstitution vgl. JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 2; J., LANDER, *Soc.* **71**, 139; J., FINDLAY, *Soc.* **75**, 1020). — *B.* Der Äthylester entsteht durch Erhitzen von Phenanthroxylenacetessigsäureäthylester (S. 840) mit konz. Ameisensäure oder mit verd. Schwefelsäure; man verseift den Ester mit heißer Natronlauge (J., K., *Soc.* **59**, 3, 6, 11). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 267—269° (J., K.). — Ist in Sodalösung gegen Kaliumpermanganat in der Kälte beständig (J., L., *Soc.* **71**, 140). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 150° in CO_2 und die Verbindung $C_{17}H_{10}O$ (s. u.) (J., K., *Soc.* **59**, 12). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht dieselbe Verbindung neben einer bei 224—226° schmelzenden Verbindung $C_{19}H_{14}O_4$ (?), die (aus Essigester) in Tafeln krystallisiert (J., K., *Soc.* **59**, 13). — $Cu(C_{18}H_{11}O_4)_2 + 9H_2O$. Hellgrüner pulveriger Niederschlag (J., K.). — $AgC_{18}H_{11}O_4$. Niederschlag (J., K.).

Verbindung $C_{17}H_{10}O$. *B.* Beim Erhitzen von Isophenanthroxylenacetessigsäure mit konz. wäßr. Kalilauge oder mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 12, 13). — Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 300—310°. Unlöslich in Alkohol, löslich in siedendem Phenol.

Isophenanthroxylenacetessigsäure-äthylester $C_{20}H_{16}O_4 = (HO)(O:)C_{17}H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei Isophenanthroxylenacetessigsäure. — Trikline (TUTTON, *Soc.* **59**, 4) Prismen (aus Essigäther). F: 177° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 3). — Wird von Zink und alkoh. Salzsäure in 2.3-Diphenylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 784) übergeführt (J., K., *Soc.* **59**, 8). Mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht im geschlossenen Rohr bei 100° die Verbindung $C_{17}H_{12}O$ (s. u.) (J., K., *Soc.* **59**, 10). Brom wirkt substituierend (J., K., *Soc.* **59**, 8). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (S. 982) (J., K., *Soc.* **59**, 7). Gibt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5) \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2049) (J., K., *Soc.* **59**, 7).

Verbindung $C_{17}H_{12}O$ (vielleicht C_6H_4-Ringe mit $C\cdot CH_2$ / $\|$ / $C\cdot CH_2$ >CO). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 2, 11. *B.* Beim Erhitzen der Phenanthrendiessigsäure-(9.10) (Bd. IX, S. 960) (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **43**, 33; vgl. J., K., *Soc.* **59**,

2, 11). Beim Erhitzen des 2.3-Diphenylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-carbonsäure-(1)-äthylesters (S. 784) (J., St., *Soc.* **43**, 31). Beim Erhitzen von Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylester (S. 981) mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (J., K., *Soc.* **59**, 10). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (J., K.). Unlöslich in Alkalien und Natriumdisulfit, leicht löslich in heißem Alkohol (J., St.).

Acetyl-isophenanthroxylenacetessigsäure-äthylester $C_{22}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(O:)C_{17}H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylesters mit Essigsäureanhydrid auf 150° (Japp, Klingemann, *Soc.* **59**, 7). Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von Phenanthroxylenacetessigsäureäthylester (S. 840) mit Eisessig auf 130—140° (Japp, Klingemann, *Soc.* **59**, 7, 15). — Nadeln (aus Benzol). F: 165—170°. Schwer löslich in Ligroin. — Wird durch siedende Natronlauge zu Isophenanthroxylenacetessigsäure verseift (J., K., *Soc.* **59**, 15). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Alkohol auf 100° entsteht dasselbe Phenylhydrazon wie aus Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylester (J., K., *Soc.* **59**, 16).

Propionyl-isophenanthroxylenacetessigsäure-äthylester $C_{23}H_{20}O_5 = (C_2H_5\cdot CO\cdot O)(O:)C_{17}H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenanthroxylenacetessigsäureäthylester und Propionsäure im geschlossenen Rohr bei 140° (J., K., *Soc.* **59**, 17). Aus Isophenanthroxylenacetessigsäureäthylester und Propionsäureanhydrid bei 150° (J., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°.

m) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. **4''-Oxy-fuchson-carbonsäure-(2')**[1], $C_{20}H_{14}O_4 = O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ ist die desmotrope Form des Phenolphthaleins $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C(C_6H_4\cdot OH)_2\end{matrix}>O$, Syst. No. 2539.

Methylester, chinoider Phenolphthaleinmonomethyläther $C_{21}H_{16}O_4 = O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 20 g Phenolphthalein mit 40 g Dimethylsulfat bis zur Lösung, gießt die erkaltete Lösung in 300 ccm mit Eisstückchen gekühlte Natronlauge, schüttelt unter weiterer Eiskühlung die tiefrotviolette Lösung mehrmals mit Chloroform aus, fügt alsdann zur wäßr. Flüssigkeit 200 ccm Chloroform hinzu und läßt 30%ige Essigsäure bis zur Gelbfärbung zufließen; aus der tiefroten Chloroformlösung scheidet sich beim Einengen erst Phenolphthalein, dann auf Zusatz von Ligroin der chinoide Ester, mit wenigstens 10% Phenolphthalein verunreinigt, aus, von dem er auch durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin nicht zu befreien ist (K. H. Meyer, Hantzsch, *B.* **40**, 3484). Man leitet in eine mit 100%iger Schwefelsäure versetzte Lösung von Phenolphthalein in Methylalkohol unter Erwärmen auf dem Wasserbade Chlorwasserstoff ein und läßt die Lösung in überschüssige eiskalte Ammoniaklösung eintropfen (Green, King, *B.* **40**, 3726). — Orangefarbene Nadeln (G., K.). Rotes amorphes Pulver, das bei ca. 100° erweicht und bei 127—130° schmilzt (K. H. M., H.). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, weniger leicht in Benzol und Äther; die konz. Lösungen sind rot, die verd. gelb (K. H. M., H.). Wird von Alkalien mit violettroter Farbe zunächst unverändert gelöst, beim Stehen oder gelindem Erwärmen verseift (G., K.). Die alkoh. Lösung wird durch HCl zunächst scharlachrot gefärbt, dann unter Bildung von Phenolphthalein entfärbt (G., K.). — $C_{21}H_{16}O_4 + HCl$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße, mit $ZnCl_2$ gesättigte Lösung von Phenolphthalein in Methylalkohol (G., K., *B.* **39**, 2369; **40**, 3726 Anm.; vgl. H. Meyer, *B.* **40**, 2431). Scharlachroter Niederschlag. Leicht zersetzlich (G., K.). — $C_{21}H_{16}O_4 + AlCl_3$. Zinnoberrotes Pulver (K. H. M., H.). — $C_{21}H_{16}O_4 + SnCl_4$. Rote Flocken (K. H. M., H.).

Methylester der Methyläthereäure, chinoider Phenolphthaleindimethyläther $C_{22}H_{18}O_4 = O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem lactoiden Phenolphthaleinmonomethyläther (Syst. No. 2539) in Methylalkohol durch Chlorwasserstoff in Gegenwart von 100%iger Schwefelsäure (Green, King, *B.* **40**, 3730). — Orangerote Masse (aus Äther). Unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Erwärmen mit Alkalien den lactoiden Phenolphthaleinmonomethyläther zurück.

Salze des Methylalkoholats des chinoiden Phenolphthaleindimethyläthers $C_{22}H_{18}O_4 + CH_3\cdot Ac = {}^{CH_3}_{Ac}>O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. — $2[C_{22}H_{18}O_4 + CH_3Cl] + SnOCl_2$. *B.* Man erwärmt eine methylalkoholische Lösung des lactoiden Phenolphthaleindimethyläthers (Syst. No. 2539) mit wasserfreiem Zinnchlorid auf dem Wasserbade

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

und leitet Chlorwasserstoff ein (G., K., *B.* **40**, 3732). Roter Niederschlag, der von Wasser, Alkohol und Alkalien unter Entfärbung zum lactoiden Phenolphthaleindimethyläther verseift wird. — $C_{22}H_{18}O_4 + CH_3HSO_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung des lactoiden Phenolphthaleindimethyläthers in Gegenwart von 100⁰/₀iger Schwefelsäure (G., K., *B.* **40**, 3731). Scharlachroter Niederschlag, der sich rasch entfärbt.

Äthylester der Äthyläthersäure, chinoider Phenolphthaleindiäthyläther $C_{24}H_{22}O_4 = O:C_6H_4:C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem trocknen Kaliumsalz des Phenolphthaleins und C_2H_5Br in Benzol unter Druck bei 100⁰ (R. MEYER, MARX, *B.* **40**, 3603; **41**, 2446). — Gelbe Krystalle. F: 98—104⁰. — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzin in den lactoiden Phenolphthaleindiäthyläther (Syst. No. 2539) über.

3.5.3''.5''-Tetrabrom-4''-oxy-fuchson-carbonsäure-(2')-äthylester, chinoider Tetrabromphenophthaleinmonoäthyläther $C_{22}H_{14}O_4Br_4 = O:C_6H_2Br_2:C(C_6H_2Br_2 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man oxydiert 3'.5'.3''.5''-Tetrabrom-4'.4''-dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 456) in alkal. Lösung mit Ferricyankalium und säuert vorsichtig mit Essigsäure an (NIETZKI, BURCKHARDT, *B.* **30**, 176). — Krystallisiert aus Benzol in gelben benzolhaltigen Nadeln, aus Alkohol in blutroten Prismen. F: 210—215⁰. Färbt Wolle und Seide violettstichig blau. Wird leicht von verd. Säuren, schwerer von Alkalien zu Tetrabromphenolphthalein (Syst. No. 2539) verseift. — $KC_{22}H_{13}O_4Br_4$. Dunkelblaue grünschillernde Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

3.5.3''.5''-Tetrabrom-4''-äthoxy-fuchson-carbonsäure-(2')-äthylester, chinoider Tetrabromphenolphthaleindiäthyläther $C_{24}H_{18}O_4Br_4 = O:C_6H_2Br_2:C(C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Enthält wahrscheinlich je nach der Darstellungsweise wechselnde Mengen des farblosen lactoiden Diäthyläthers des Tetrabromphenolphthaleins (Syst. No. 2539) beigemischt (R. MEYER, MARX, *B.* **40**, 1438, 1439, 1440). — *B.* Aus dem Silbersalz des chinoiden Tetrabromphenolphthaleinmonoäthylesters (s. o.) durch C_2H_5I (NIETZKI, BURCKHARDT, *B.* **30**, 178). Entsteht auch aus dem Silbersalz des Tetrabromphenolphthaleins (Syst. No. 2539) und C_2H_5I in Benzol auf dem Wasserbade (R. MEY., MA., *B.* **40**, 1439; vgl. H. MEYER, *B.* **40**, 2431). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzpunkt 150—151⁰ (N., B.). Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin) vom Schmelzpunkt 160—163⁰ (R. MEY., MA.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol (N., B.). Unlöslich in Alkalien (N., B.). — Die alkoh. Lösung geht nach N., B. beim Kochen mit wenig verd. Schwefelsäure in den lactoiden Monoäthyläther des Tetrabromphenolphthaleins (Syst. No. 2539), nach R. MEY., MA. dagegen in den lactoiden Diäthyläther des Tetrabromphenolphthaleins über. Die Umwandlung in den lactoiden Diäthyläther erfolgt bereits beim Umkrystallisieren des chinoiden Tetrabromphenolphthaleindiäthyläthers aus verd. Alkohol oder Petroläther, sowie beim Aufbewahren oder beim Schmelzen (R. MEY., MA.). — $C_{24}H_{18}O_4Br_4 + CCl_4$ (?). *B.* Beim Umkrystallisieren des chinoiden Diäthyläthers des Tetrabromphenolphthaleins aus Tetrachlorkohlenstoff (R. MEY., MA., *B.* **40**, 1439). Schwefelgelbe Nadeln. F: 63—65⁰. Geht im Vakuumexsiccator, im trocknen Luftstrom oder bei raschem Schmelzen auf dem Wasserbade unter CCl_4-Abgabe in den lactoiden Diäthyläther des Tetrabromphenolphthaleins über.

2. 4''-Oxy-3.3''-dimethyl-fuchson-carbonsäure-(2')[1] $C_{22}H_{18}O_4 = O:C_6H_3(CH_3):C[C_6H_3(CH_3) \cdot OH] \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit o-Kresolphthalein $C_6H_4\langle{}^{CO}_{C[C_6H_3(CH_3) \cdot OH]_2}\rangle O$, Syst. No. 2539.

3. δ-Oxo-α.β-diphenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan-α-carbonsäure, δ-Oxo-α.β-diphenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-n-valeriansäure, α.β-Diphenyl-γ-[4-oxy-benzoyl]-buttersäure $C_{23}H_{20}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Methyläthersäure, α.β-Diphenyl-γ-anisoyl-buttersäure $C_{24}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 2.4 g 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon mit 1,2 g Benzylcyanid und 0,4 g Natrium, gelöst in Alkohol, und erhitzt das Produkt 2 Stdn. lang mit konz. Salzsäure auf 120⁰ im Druckrohr (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 62). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201⁰. Unlöslich in Wasser, Ligroin und CS_2, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Methylalkohol und Chloroform.

---

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

n) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_4$.

2.3.4-Triphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1) $C_{25}H_{22}O_4$ = $(HO)(C_6H_5)C<{CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5) \atop CH_2 \text{———} CO}>CH\cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen.

Äthylester (Fester Desoxybenzoin-Benzalacetessigester) $C_{27}H_{26}O_4$ = $(C_6H_5)_3C_6H_6O_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A*. **323**, 94; KNOEVENAGEL, *B*. **36**, 2118. — *B*. Bei längerem Stehenlassen einer Lösung von 1 Mol. Gew. Desoxybenzoin und 1 Mol.-Gew. α-Benzal-acetessigester in Alkohol in Gegenwart von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (K., VIETH, *A*. **281**, 65; R., EHRENBERG, *A*. **360**, 272). Der bei der Kondensation von 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin mit 1 Mol.-Gew. α-Benzal-acetessigester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung zunächst entstehende $\beta.\gamma$-Diphenyl-α-acetyl-γ-benzoyl-buttersäure-äthylester (öliger Desoxybenzoin-Benzalacetessigester, S. 842) lagert sich allmählich freiwillig, rasch in Gegenwart von Alkohol in Triphenylcyclohexanoloncarbonsäureester um (R., EH., *A*. **360**, 274). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123° (K., V.). Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Alkohol, Benzol, Eisessig, löslich in Äther und Ligroin (K., V.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch*. **15**, 36. Die frisch bereitete alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, erst bei längerem Kochen der alkoh. Lösung tritt mit $FeCl_3$ Violettfärbung auf (R., EH.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension des Triphenylcyclohexanoloncarbonsäureesters entsteht 2.3.4-Triphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (S. 790); beim Kochen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin wird das Oxim des 2.3.4-Triphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylesters gebildet (K., V.).

6-Methylimino-2.3.4-triphenyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{28}H_{29}O_3N$ = $(HO)(C_6H_5)C<{CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5) \atop CH_2 \text{——} C(:N\cdot CH_3)}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B*. Aus 2.3.4-Triphenyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester beim Stehen mit alkoh. Methylaminlösung (RABE, EHRENBERG, *A*. **360**, 276). — Amorphe Masse. F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin. — Durch Mineralsäuren wird sofort Methylamin abgespalten.

o) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$.

1. **2.3-Diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5)-carbonsäure-(1), β-Benzal-anhydroacetonbenzil-α-carbonsäure** $C_{25}H_{18}O_4$ = $ {(HO)(C_6H_5)C\cdot C(C_6H_5) \atop C_6H_5\cdot CH:C \text{———} CO}>C\cdot CO_2H$. *B*. 5 g Anhydroacetonbenzil-β-carbonsäure (S. 977), 1,25 g KOH, 2 g Benzaldehyd und 60 g absol. Alkohol werden 5 Wochen stehen gelassen (JAPP, FINDLAY, *Soc*. **75**, 1025). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 245° (Zers.).

2. **2.3-Diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5)-essigsäure-(1), [3-Oxy-5-oxo-2.3-diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-yl-(1)]-essigsäure** $C_{26}H_{20}O_4$ = ${(HO)(C_6H_5)C\cdot C(C_6H_5) \atop C_6H_5\cdot CH:C \text{———} CO}>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B*. Durch Kondensation von *2.3-Diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5)-essigsäure-(1)* (S. 977) mit Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von KOH (JAPP, FINDLAY, *Soc*. **75**, 1024). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). Schmilzt bei 214—216° unter Zersetzung.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-4}O_5$.

1.1.2 - Trimethyl - cyclopentandiol - (2.3) - on - (4) - carbonsäure - (3) (?) („Dioxyketodihydro-β-camphylsäure") $C_9H_{14}O_5$ = H_2C —— $CO \searrow C \swarrow OH$; $(CH_3)_2C \cdot C(CH_3)(OH) \nearrow C \searrow CO_2H$ (?). *B.* Durch Oxydation von β-Camphylsäure (Bd. IX, S. 83) in sodaalkalischer Lösung bei 0° mit Permanganat, unter Einleiten von CO_2 (PERKIN, *Soc.* **83**, 871). — Zäher Sirup. — Wird in wäßr. Lösung durch CrO_3 zu Aceton und α.α-Dimethyl-bernsteinsäure oxydiert.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Cyclopentanol - (1) - dion - (3.4) - carbonsäure - (1) $C_6H_6O_5$ = $OC \cdot CH_2 \searrow C \swarrow OH$; $OC \cdot CH_2 \nearrow C \searrow CO_2H$.

2 - Chlor - cyclopentanol - (1) - dion - (3.4) - carbonsäure - (1) $C_6H_5O_5Cl$ = $OC \cdot CHCl \searrow C \swarrow OH$; $OC - CH_2 \nearrow C \searrow CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in eine ammonikalische Lösung von 2.2.5-Trichlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) (s. u.) (HANTZSCH, *B.* **22**, 2848). — Nädelchen (aus Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei 147°. — Brom erzeugt Chlorpentabromaceton. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — $(NH_4)_2C_6H_3O_5Cl$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

2.2 - Dichlor - cyclopentanol - (1) - dion - (3.4) - carbonsäure - (1) $C_6H_4O_5Cl_2$ = $OC \cdot CCl_2 \searrow C \swarrow OH$; $OC \cdot CH_2 \nearrow C \searrow CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 2.2.5.5-Tetrachlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) (s. u.) mit Zinkstaub und Ammoniak (HANTZSCH, *B.* **22**, 2849). — Sirup. — $(NH_4)_2C_6H_2O_5Cl_2 + H_2O$. Zersetzt sich bei 232°.

2.2.5 - Trichlor - cyclopentanol - (1) - dion - (3.4) - carbonsäure - (1) $C_6H_3O_5Cl_3$ = $OC - CCl_2 \searrow C \swarrow OH$; $OC \cdot CHCl \nearrow C \searrow CO_2H$. *B.* Beim Eintragen des Hydrats des 3.3.6-Trichlor-cyclohexantetrons-(1.2.4.5) (Bd. VII, S. 883) in konz. Sodalösung unter Kühlung (LANDOLT, *B.* **25**, 847). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von chloranilsaurem Kalium (Bd. VIII, S. 379) mit 1 Mol.-Gew. NaClO (dargestellt aus Chlorkalk und Soda) (HANTZSCH, *B.* **21**, 2432). — Krystallisiert aus Äther in ätherhaltigen Prismen; schmilzt bei 171° unter Zersetzung; äußerst löslich in Wasser, Alkohol und Äther, fast gar nicht in Benzol (H., *B.* **21**, 2433). Elektrisches Leitvermögen (BARTH, *B.* **25**, 839). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (H., *B.* **21**, 2434). Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht 2-Chlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) (H., *B.* **22**, 2848). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Natriumhypochlorit 2.2.5.5-Tetrachlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) (H., *B.* **22**, 2842). Verbindet sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin (H., *B.* **21**, 2434). Bei der Einw. von Chlor oder Brom auf neutralisierte (H., *B.* **21**, 2435) oder von 1 Mol.-Gew. HOCl in wäßr. Lösung auf freie (L.) 2.2.5-Trichlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) in wäßr. Lösung entsteht 3.3.5-Trichlor-cyclopentantrion (1.2.4) (Bd. VII, S. 852). Überschüssiges Brom erzeugt α.α.α'-Trichlor-α.α'.α'-tribrom-aceton (H., *B.* **21**, 2437). Mit $KClO_3$ + HCl entsteht symm. Tetrachloraceton (H., *B.* **21**, 2438). Sehr unbeständig gegen Alkalien; konz. Natronlauge spaltet sofort Oxalsäure ab (H., *B.* **21**, 2434). Wandelt sich beim Erwärmen mit dem mehrfachen Volumen konz. Schwefelsäure in die isomere β.ε.ε-Trichlor-α.γ.δ-trioxo-n-capronsäure (Bd. III, S. 824) um (H., *B.* **21**, 2442). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (H., *B.* **21**, 2434). Reagiert mit o-Diaminen (H., *B.* **21**, 2434). — $PbC_6HO_5Cl_3$. Krystallpulver (H., *B.* **21**, 2433).

2.2.5.5 - Tetrachlor - cyclopentanol - (1) - dion - (3.4) - carbonsäure - (1) $C_6H_2O_5Cl_4$ = $OC \cdot CCl_2 \searrow C \swarrow OH$; $OC \cdot CCl_2 \nearrow C \searrow CO_2H$.

Trihydrat der 2.2.5.5-Tetrachlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) $C_6H_2O_5Cl_4 + 3H_2O$ = $(HO)_2C\cdot CCl_2$ / $OC\cdot CCl_2$ >C(OH)·$CO_2H + 2H_2O$ (?) oder vielleicht Dihydrat der $\beta.\beta.\delta.\delta$-Tetrachlor-$\gamma$-oxy-$\alpha$-oxo-butan-$\alpha.\gamma$-dicarbonsäure $C_6H_4O_6Cl_4 + 2H_2O$ = $HO_2C\cdot C(OH)(CHCl_2)\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CO_2H + 2H_2O$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **25**, 840. — *B.* Beim Eintragen von 3.3.6.6-Tetrachlor-cyclohexantetron-(1.2.4.5) (Bd. VII, S. 883) in eine konz. gekühlte Sodalösung (LANDOLT, *B.* **25**, 850). Bei mehrstündigem Stehen einer neutralen Lösung von 1 Mol.-Gew. chloranilsaurem Kalium oder von 2 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der 2.2.5-Trichlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) mit 2 Mol.-Gew. NaClO (H., *B.* **22**, 2842). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei 216° (H., *B.* **22**, 2843). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwieriger in Äther (H., *B.* **22**, 2843). Elektrisches Leitvermögen: BETHMANN, *B.* **23**, 1486; BARTH, *B.* **25**, 839. — Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht 2.2-Dichlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) (H., *B.* **22**, 2849). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin und nicht mit o-Diaminen (H., *B.* **22**, 2843, 2844). Überschüssiges wäßr. Brom wirkt erst bei 130° ein unter Bildung von symm. Tetrachlor-dibrom-aceton und Oxalsäure (H., *B.* **22**, 2847). Mit konz. Natronlauge entstehen Oxalsäure und Salzsäure (H., *B.* **22**, 2844). Wird von konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure nicht angegriffen (H., *B.* **22**, 2844). — $(NH_4)_2C_6H_2O_6Cl_4 + H_2O$. Prismen, die unter Zersetzung bei 146—148° schmelzen (H., *B.* **22**, 2846).

2. 1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanon-(6)-[α-acetessigsäure]-(2), β-Oxo-α-[8-oxy-6-oxo-p-menthyl-(2)]-buttersäure, α-[8-Oxy-6-oxo-p-menthyl-(2)]-acetessigsäure, α-[8-Oxy-tetrahydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure $C_{14}H_{22}O_5$ =

$CH_3\cdot HC$<CO———————CH_2 / $CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H]\cdot CH_2$>$CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

α-[8-Acetoxy-6-oxo-p-menthyl-(2)]-acetessigsäure-äthylester, α-[8-Acetoxy-tetrahydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure-äthylester $C_{18}H_{28}O_6$ = $(CH_3)[CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C(CH_3)_2]C_6H_7(:O)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub, Eisessig und rauchender Salzsäure auf α-[8-Chlor-tetrahydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure-äthylester (S. 795) bei ca. 50°, neben α-[Dihydrocarvonyl-(6)]-acetessigsäure-äthylester (S. 801) (RABE, WEILINGER, *B.* **37**, 1669). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133°.

c) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_5$.

1-[Methoäthylol-(1²)]-2-methoäthylal-cyclohexadien-(2.6)-ol-(5)-[α-propionsäure]-(4), α-[6-Oxy-4-(β-oxy-isopropyl)-3-(β-oxo-isopropyl)-cyclohexadien-(2.4)-yl]-propionsäure, Isophotosantonsäure

$C_{15}H_{22}O_5$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C$<$CH$————$CH(OH)$ / $C[CH(CH_3)\cdot CHO]:CH$>$CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, VENDITTI, *G.* **32** I, 290, 294. — *B.* Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf eine Lösung von 1 kg Santonin (Syst. No. 2479) in 52 l Essigsäure (D: 1,054), neben Photosantonsäure (S. 497), Diacetylisophotosantonsäure (S. 987) und dem Acetat des Lactons der Isophotosantonsäure (s. nebenstehende Formel)

$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C$═$CH$—$CH$————O
$OHC\cdot CH(CH_3)\cdot C$═CH—$CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO$

(Syst. No. 2531) (CANNIZZARO, FABRIS, *R. A. L.* [4] **2** I, 448; *B.* **19**, 2260; FR., VE., *G.* **32** I, 297). — Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 100° und geht dabei unter Wasserverlust in das entsprechende Lacton (Syst. No. 2531) über; wenig löslich in Wasser, ziemlich in Äther, leicht in Alkohol; löslich in Alkalien und warmen Alkalicarbonaten; die Lösungen sind orangerot (CA., FA.). — Bei der Einw. von ca. 50 ccm 2,5%iger Kaliumpermanganatlösung auf eine Lösung von 3 g Isophotosantonsäure in 150 ccm Wasser + 30 ccm Schwefelsäure entsteht 5.1²-Dioxy-1-isopropyl-benzol-di-[α-propionsäure]-(2.4) (S. 561) (FR., VE., *G.* **32** I, 318). Verhalten gegen Kalilauge unter Einw. des Sonnenlichtes: FR., MAGGI, *G.* **33** II, 71. Läßt sich nicht esterifizieren (CA., FA.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat entsteht das Acetat des Lactons der Isophotosantonsäure (Syst. No. 2531) (CA., FA.). — $Ba(C_{15}H_{21}O_5)_2 + H_2O$. Weißes amorphes Pulver. Verliert das Wasser bei 100°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (CA., FA.).

Diacetylisophotosantonsäure $C_{19}H_{26}O_7$ =
$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C{<}{\begin{matrix}CH\text{——}CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\\C[CH(CH_3)\cdot CHO]:CH\end{matrix}}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. des Sonnenlichtes auf die Lösung von 1 kg Santonin in 52 l Essigsäure (D: 1,054) (CA., FA., *R. A. L.* [4] **2** I, 448, 452; *B.* **19**, 2260, 2263; FR., VE., *G.* **32** I, 297, 312). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163—166°; sehr wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Äther, schwer in heißem Wasser (CA., FA.; FR., VE.). Unbeständig; geht durch mehrfaches Umkrystallisieren teilweise, beim Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° völlig in das Acetylderivat des Lactons der Isophotosantonsäure (Syst. No. 2531) über (CA., FA.; FR., VE.).

Isophotosantonsäure-oxim $C_{15}H_{23}O_5N$ =
$HO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C{<}{\begin{matrix}CH\text{————————}CH(OH)\\C[CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH]:CH\end{matrix}}{>}CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in wenig Wasser, auf Isophotosantonsäure oder ihr Lacton (Syst. No. 2531) in 90%igem Alkohol in Gegenwart von Calciumcarbonat (FR., VENDETTI, *G.* **32** I, 313). — Rhomboederförmige Krystalle. Erweicht bei 130° und schmilzt bei 151°. Ziemlich löslich in Essigester, sehr wenig in Äther. $[\alpha]_D^{18}$: + 170,30° (in Alkohol; c = 0,9284). — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Isophotosantonsäure und Hydroxylamin. Bei der Einw. von Acetylchlorid in der Kälte unter Durchleiten eines trocknen Luftstromes erhält man das Oxim des Lactons der Isophotosantonsäure (Syst. No. 2531). Bei längerem Kochen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid entsteht eine Verbindung $C_{30}H_{36}O_5N_2$ (s. u.); diese bildet sich auch bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Gemisch von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid neben dem Oxim des Lactons der Isophotosantonsäure. Beim Lösen in wenig Acetanhydrid auf dem Wasserbade bildet sich ein Acetylderivat des Oxims des Lactons der Isophotosantonsäure (Syst. No. 2531).

Verbindung $C_{30}H_{36}O_5N_2$. *B.* Bei längerem Kochen des Isophotosantonsäureoxims mit Acetylchlorid bezw. Acetanhydrid in geringer Ausbeute oder neben dem Oxim des Lactons der Isophotosantonsäure (Syst. No. 2531) bei kurzem Erwärmen mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (FR., VE., *G.* **32** I, 315). — Purpurfarbene Schuppen (aus Chloroform). F: 279° (Zers.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Essigester, besser in Chloroform.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_5$.

1. ***2.4-Dioxy-α-oxo-phenylessigsäure, 2.4-Dioxy-benzoylameisensäure, 2.4-Dioxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine konz. Lösung von 7-Oxy-2-phenyl-4-carboxy-benzopyroxoniumchlorid (s. nebenstehende Formel) (s. bei 2.7-Dioxy-2-phenyl-benzopyran-carbonsäure-(4), Syst. No. 2615) in siedender wäßr. Natriumacetatlösung mit Essigsäure und destilliert die hierbei erhaltene Verbindung $C_{16}H_{12}O_5$ mit konz. Kalilauge (BÜLOW, WAGNER, *B.* **36**, 1948; vgl. DECKER, FELLENBERG, *A.* **356**, 297). — Citronengelbe krystallwasserhaltige Prismen (aus Wasser), die im Exsiccator verwittern. F: 194°.

[Strukturformel: Benzolring mit $CO\cdot CO_2H$, OH, OH]

[Strukturformel: HO-Benzopyroxoniumring mit CO_2H, C=CH, $O{=}C\cdot C_6H_5$, Cl]

2.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure-äthylester (S. 988) durch Verseifung (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 946). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser oder Alkohol), die zwischen 65° und 70° schmelzen. Verliert bei 100° im Vakuum das Krystallwasser. Krystallisiert aus Benzol wasserfrei und schmilzt dann bei 108°.

2-Oxy-4-äthoxy-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2309. — *B.* Neben 4-Äthyläther-β-resorcylsäure (S. 379) beim Behandeln von Fisetoldiäthyläther (Bd. VIII, S. 396), gelöst in Kalilauge, mit $KMnO_4$ (HERZIG, v. SMOLUCHOWSKI, *M.* **14**, 43). — Nadeln (aus Benzol). F: 65—68°. Leicht löslich in Wasser und Benzol (H., S.).

2.4-Diäthoxy-phenylglyoxylsäure $C_{12}H_{14}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-4-äthoxy-phenylglyoxylsäure mit alkoh. Kali und C_2H_5I bei 150° (HERZIG, v. SMOLUCHOWSKI, *M.* **14**, 45). Bei allmählichem Versetzen von 1 Mol.-Gew. Resacetophenondiäthyläther (Bd. VIII, S. 268) mit der Lösung von 2 Mol.-Gew. $KMnO_4$ und 2 Mol.-Gew. KOH

(GREGOR, *M.* **16**, 620). — Nadeln (aus Benzol). F: 127° (G.), 128—130° (H., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G.). — Beim Erwärmen mit $KMnO_4$ entsteht 2.4-Diäthoxy-benzoesäure (S. 380) (G.). — $NaC_{12}H_{13}O_5 + 6H_2O$. Schuppen (G.). — $AgC_{12}H_{13}O_5$. Amorph (G.). — $Ba(C_{12}H_{13}O_5)_2 + 8H_2O$. Krystalle (G.).

2.4-Diäthoxy-α-oximino-phenylessigsäure, 2.4-Diäthoxy-phenylglyoxylsäure-oxim $C_{12}H_{15}O_5N = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 2.4-Diäthoxy-phenylglyoxylsäure in Wasser mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (GREGOR, *M.* **16**, 622). — Krystalle (aus Benzol). F: 130° (Zers.).

2.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Resorcindimethyläther (Bd. VI, S. 814), Äthoxalylchlorid und $AlCl_3$ (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 946).

2. ***2.5-Dioxy-α-oxo-phenylessigsäure, 2.5-Dioxy-benzoylameisensäure, 2.5-Dioxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-phenylglyoxylsäure (S. 949) in Natronlauge durch Kaliumpersulfat (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 393). — Gelbe (krystallwasserhaltige?) Nadeln (aus Äther und Ligroin); geht im Vakuum oder bei 40° in eine rote Modifikation über; diese wird mit sehr wenig Wasser in die gelbe Modifikation zurückverwandelt. F: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Gibt mit $FeCl_3$-Lösung eine unbeständige Grünfärbung. Die Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft braun. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Wird in Wasser durch Natriumamalgam zu 2.5-Dioxy-phenylglykolsäure (S. 493) reduziert. Gibt beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure 2.5-Dioxy-phenylessigsäure (S. 407). — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine blaue Lösung.

CO·CO_2H
—OH
HO—

2.5-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzoylcyanid (s. u.) durch Einw. von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur, neben 2.5-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure-amid (s. u.) (MAUTHNER, *B.* **42**, 194). — Nadeln (aus Benzol). F: 75—76°. — Kocht man 2.5-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure mit Anilin und destilliert das überschüssige Anilin im Vakuum ab, so erhält man unter Abspaltung von Wasser und Entwicklung von CO_2 ein Produkt, das durch kochende verd. Schwefelsäure unter Bildung von 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 245) zerlegt wird (BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 1545; *Bl.* [3] **17**, 947; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94018; *Frdl.* **4**, 128).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt 12 g Hydrochinondimethyläther und 10 g Äthoxalylchlorid in 12 g CS_2 langsam und unter Kühlung mit 12 g $AlCl_3$, läßt etwa 3 Stdn. stehen, erwärmt gelinde und zersetzt mit Eis (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 68). — Gelbliche Blättchen (aus Ligroin). F: 38°. Kp_{11}: 200°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, außer in Ligroin. Löst sich mit gelber Farbe in Eisessig und Alkohol. Die Lösungen fluorescieren nicht.

Amid $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzoylcyanid (s. u.) durch Einw. von konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur neben 2.5-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure (s. o.) (MAUTHNER, *B.* **42**, 193). — Nadeln (aus Benzol). F: 128° bis 129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Nitril, 2.5-Dimethoxy-benzoylcyanid $C_{10}H_9O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CN$. *B.* Aus dem Chlorid der 2.5-Dimethoxy-benzoesäure (S. 387) in Äther durch wasserfreie Blausäure und Pyridin (MAUTHNER, *B.* **42**, 193). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 97—98°. Fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Ligroin, leichter in warmem, leicht löslich in Benzol, Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur 2.5-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure und deren Amid.

3. ***3.4-Dioxy-α-oxo-phenylessigsäure, 3.4-Dioxy-benzoylameisensäure, Protocatechuylameisensäure, 3.4-Dioxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Carbonyldioxy-phenyldichloressigsäure $OC{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2895) beim Kochen mit Wasser (BARGER, EWINS, *Soc.* **95**, 560). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Essigester + Benzin). Verliert das Wasser bei 100° und färbt sich dabei tiefgelb. F: 159°. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung, die durch Alkali in Blaßrot übergeht.

CO·CO_2H
—OH
OH

. **4-Oxy-3-methoxy-phenylglyoxylsäure, Vanilloylameisensäure** $C_9H_8O_5 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Eugenolacetat (Bd. VI, S. 965) oder Isoeugenolacetat (Bd. VI, S. 958) mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* **24**, 2878; HAARMANN, REIMER, D. R. P. 63027; *Frdl.* **3**, 896). Durch Erhitzen von Veratroylameisensäure (S. 989) mit KOH und Wasser auf 160—170° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **19**, 76). Aus dem Dimethylester oder dem Diäthylester der 4-Oxy-3-methoxy-phenyltartronsäure (S. 579) durch Verseifen

mit Kalilauge, Neutralisieren der erkalteten Lösung und nachfolgendes Kochen mit $CuCl_2$-Lösung (GUYOT, GRY, *C. r.* **149**, 930; *Bl.* [4] **7**, 907). Aus [4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-acetyl-glykolsäure-äthylester (S. 1018) beim Kochen mit wäßr. Kupferacetatlösung (GU., GRY, *C. r.* **149**, 930; *Bl.* [4] **7**, 907). Aus [4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-benzoyl-glykolsäure-äthylester (S. 1032) beim Kochen mit wäßr. Kupferacetatlösung (GU., GRY, *C. r.* **149**, 930; *Bl.* [4], **7**, 907). — Benzolhaltige Prismen (aus Benzol). F: 133—134°; ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (T.; H., R.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und Vanillin. Kocht man Vanilloyl-ameisensäure mit 2 Tln. Anilin bis zur Beendigung der CO_2-Entwicklung und bläst das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab, so erhält man ein Reaktionsprodukt, das beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure Vanillin liefert (GASSMANN, *C. r.* **124**, 38). Vanilloyl-ameisensäure gibt beim Kochen mit Dimethylanilin Vanillin (B.) und [4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan (GUYOT, GRY, *Bl.* [4] **7**, 911). Liefert beim Erhitzen auf 170° in Gegenwart gleicher Mengen Dimethyl-p-toluidin quantitativ Vanillin (GU., GRY, *C. r.* **149**, 930; *Bl.* [4] **7**, 912).

3-Oxy-4-methoxy-phenylglyoxylsäure, Isovanilloylameisensäure $C_9H_8O_5$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Äthoxalylchlorid und $AlCl_3$ auf 2'.4'.6'-Trinitro-2-methoxy-diphenyläther (Bd. VI, S. 772) und Verseifen des dabei erhaltenen Esters (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 948). — Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem.

3.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure, Veratroylameisensäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthyl- und Isoamylesters der Veratroylameisensäure (s. u.) (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 945). Durch Verseifung des 3.4-Dimethoxy-benzoylcyanids (s. u.) mit rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur (MAUTHNER, *B.* **42**, 192). Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther (Bd. VI, S. 963) mit $KMnO_4$ bei 80—90°, neben Veratrumsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* **11**, 142). Neben Veratrumsäure bei allmählichem Versetzen einer Suspension von 5 g Isoeugenolmethyläther (Bd. VI, S. 956) in $^1/_2$ l heißem mit etwas Kali versetzten Wasser mit einer heißen Lösung von 24 g $KMnO_4$ in 1200 ccm Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **23**, 1165; vgl. KOLOKOLOW, Ж. **29**, 32; *C.* **1897** I, 915). Aus 3.4-Dimethoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 273) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 566). Aus dem bei der vollerschöpfenden Methylierung des Olivils (Syst. No. 4745) entstehenden Dimethylolivil in Kalilauge durch Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung (VANZETTI, *R. A. L.* [5] **12** II, 630). — Krystallisiert in Gegenwart von Wasser in wasserhaltigen Tafeln, die an der Luft verwittern und bei 100° schmelzen (TIE., MAT.). Die bei 100° getrocknete Säure krystallisiert aus trocknem Benzol in wasserfreien Nadeln, die bei 138—139° schmelzen (TIE., MAT.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (TIE., MAT.). Die wäßr. Lösung ist gelb (CI., SI.). Bräunt sich im Licht (VAN.). — Verwandelt sich fast vollständig beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Veratrumsäure (BOUV.). Wird von Oxydationsmitteln in Veratrumsäure übergeführt (TIE., MAT.). Wird in wenig Wasser durch Natriumamalgam unter Neutralisation des freien Alkalis durch Schwefelsäure zu 3.4-Dimethoxy-mandelsäure (S. 493) reduziert (VAN.). Gibt beim Schmelzen mit Kali glatt Protocatechusäure (TIE., MAT.). Wird beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser in Veratrumsäurenitril (S. 398) übergeführt (GARELLI, *G.* **20**, 698). Kocht man Veratroylameisensäure mit Anilin und destilliert das überschüssige Anilin im Vakuum ab, so erhält man unter Abspaltung von Wasser und Entwicklung von CO_2 ein Produkt (Kp_{10}: 235°), das beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) liefert (BOUV., *C. r.* **122**, 1544; *Bl.* [3] **17**, 946; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94018; *Frdl.* **4**, 128). — $KC_{10}H_9O_5$. Lichtbeständig (VAN.). — $Cu(C_{10}H_9O_5)_2 + 5H_2O$. Grünes Krystallpulver (VAN.). — $AgC_{10}H_9O_5$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (VAN.). — Bariumsalz. Nadeln. Löslich in Wasser (VAN.). — Bleisalz. Krystallinisch (TIE., MAT.; VAN.).

Azin $C_{20}H_{20}O_8N_2 + H_2O = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(CO_2H):N-]_2 + H_2O$. F: 184°; unlöslich in Wasser und anderen neutralen Lösungsmitteln (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 946).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Veratrol (Bd. VI, S. 771), Äthyloxalylchlorid und $AlCl_3$ (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 945). — Ziemlich zähe Flüssigkeit. Kp_{10}: 205°.

Isoamylester $C_{15}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Veratrol, Oxalsäure-isoamylester-chlorid und $AlCl_3$ (B., *Bl.* [3] **17**, 945). — Kp_{10}: 220—225°.

3.4-Dioxy-phenylglyoxylsäure-methylamid $C_9H_9O_4N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Adrenalon $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (Syst. No. 1878), ausgeführt an seinem Tribenzolsulfonylderivat (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **6**, 92).

3.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure-nitril, 3.4-Dimethoxy-benzoylcyanid, Veratroylcyanid $C_{10}H_9O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CN$. *B.* Aus Veratroylchlorid (S. 397) in Äther durch wasserfreie Blausäure und Pyridin (MAUTHNER, *B.* **42**, 192). — Nadeln (aus Ligroin). F: 116—117°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Petrol-

äther. — Wird durch siedende verd. Alkalien zu Veratrumsäure verseift. Gibt beim Stehen mit rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur Veratroylameisensäure (S. 989).

4. ***3.4-Dioxy-2¹-oxo-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.4-Dioxy-2-formyl-benzoesäure, 2-Formyl-protocatechusäure***[1] bezw. ***3.4.5-Trioxy-phthalid*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formeln.

(Formeln: OH, HO, CHO, CO_2H am Benzolring bezw. OH, HO, $CH(OH)$, CO, O am Benzolring)

3.4-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure, 2-Formyl-veratrumsäure[2] bezw. **3-Oxy-4.5-dimethoxy-phthalid**, $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CHO) \cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{CH(OH)\atop CO}{>}O$, **Pseudoopiansäure.** *B.* Bei der Zersetzung von Berberal (Syst. No. 4444) durch Kochen mit überschüssiger $25^0/_0$iger Schwefelsäure (Perkin, *Soc.* **57**, 1064). — Nadeln (aus Wasser, aus Benzol oder aus Chloroform). F: 121—122°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther. — Beim 1-stdg. Kochen mit konz. Kalilauge entsteht Veratrumsäure. Läßt sich mit Natriumamalgam zu Pseudomekonin (Syst. No. 2531) reduzieren. — $AgC_{10}H_9O_5$. Krystallinischer Niederschlag.

3.4-Dimethoxy-2-oximinomethyl-benzoesäure, Pseudoopiansäure-oxim $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH:N \cdot OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Pseudoopiansäure in verd. Kalilauge mit salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte (Perkin, *Soc.* **57**, 1069). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 124°. Schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Petroläther, leicht in heißem Wasser und Alkohol. — Zerfällt bei kurzem Erhitzen auf 160—180° oder beim Kochen mit verd. Salzsäure in Hemipinimid (Syst. No. 3241) und Wasser.

5. ***5.6-Dioxy-2¹-oxo-2-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-2-formyl-benzoesäure*** bezw. ***3.6.7-Trioxy-phthalid*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formeln, ***Noropiansäure.***

(Formeln: CHO, HO, CO_2H, OH am Benzolring bezw. $CH(OH)$, HO, CO, O, OH am Benzolring)

B. Man erwärmt 25 g Opiansäure (s. u.) mit 50 g $50^0/_0$iger Jodwasserstoffsäure zum mäßigen Sieden und wiederholt, sobald Methyljodid nicht mehr abdestilliert, das Kochen mit weiteren 50 g Jodwasserstoffsäure (Wright, *Soc.* **32**, 546; *J.* **1877**, 770. — Krystalle mit $1^1/_2$ Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmilzt wasserfrei bei 171° (korr.). In Wasser leichter löslich als Opiansäure. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Wird durch Eisenchlorid tief blaugrün gefärbt. — Das Bleisalz ist ein voluminöser Niederschlag.

6-Oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure bezw. **3.7-Dioxy-6-methoxy-phthalid** $C_9H_8O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(CHO) \cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2{<}{CH(OH)\atop CO}{>}O$, **Methyläthernoropiansäure.** *B.* Beim Erhitzen von Opiansäure mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf 100° (Matthiessen, Foster, *Soc.* **21**, 358; *A. Spl.* **5**, 333; *J.* **1867**, 519; Prinz, *J. pr.* [2] **24**, 368). — *Darst.* Man erhitzt 5 g Opiansäure mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Druckrohr $4^1/_2$ Stdn. auf 100°; man verdünnt den Röhreninhalt mit Wasser, filtriert von der braunen Fällung ab und schüttelt aus dem Filtrat nach Zugabe von Kochsalz die Methyläthernoropiansäure mit Äther aus (Wegscheider, *M.* **3**, 790; Liebermann, *B.* **29**, 2033). Reinigung durch Überführung in den Pseudoäthylester vgl. L., *B.* **30**, 692. — Krystalle mit $2^1/_2H_2O$ (Matth., F.; L., *B.* **29**, 2033). Verliert das Krystallwasser bei 100° (Matth., F.). Schmilzt wasserhaltig unscharf gegen 100°, wasserfrei bei 155—156° (L., *B.* **29**, 2033), 154° (P.). Leicht löslich in Wasser; gibt mit $FeCl_3$ eine dunkelblaue Färbung (Matth., F.). — Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Äthyljodid den normalen Ester $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(CHO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (L., *B.* **30**, 693). Methyläthernoropiansäure gibt beim Kochen mit absol. Alkohol den Pseudoester $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2{<}{CH(O \cdot C_2H_5)\atop CO}{>}O$ (Syst. No. 2552) (L., *B.* **30**, 692). Liefert mit aromatischen Basen Verbindungen vom Typus $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2{<}{CH(NH \cdot R)\atop CO}{>}O$ (L., *B.* **29**, 2033; **30**, 693, 694). — $KC_9H_7O_5 + 2H_2O$. Nadeln (Wegscheider, *M.* **3**, 790). — $BaC_9H_6O_5 + H_2O$. Körnige Krystalle (P.).

5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure bezw. **3-Oxy-6.7-dimethoxy-phthalid** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CHO) \cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{CH(OH)\atop CO}{>}O$, **Opiansäure.** Zur Geschichte vgl. Prinz, *J. pr.* [2] **24**, 353; Wegscheider, *M.* **3**, 348. — *B.* Bei der Oxydation von Hydrastin (Syst. No. 4475) durch verd. Salpetersäure bei 50—60° oder in salzsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat (Freund, Will, *B.* **19**, 2799). Bei der Oxydation von

---

[1]) Bezifferung der Protocatechusäure in diesem Handbuch s. S. 389.

[2]) Bezifferung der Veratrumsäure in diesem Handbuch s. S. 393.

Narkotin (Syst. No. 4475) mit Braunstein und verd. Schwefelsäure in der Siedehitze (LIEBIG, WÖHLER, *A.* **44**, 126; W., *A.* **50**, 1), mit verd. Salpetersäure [3,5 Tle. Salpetersäure (D: 1,40) + 10 Tle. Wasser] bei 49° (ANDERSON, *A.* **86**, 187, 193) oder mit Platinchloridlösung beim $^1/_2$-stdg. Kochen (BLYTH, *A.* **50**, 36). — *Darst.* Man trägt in eine kochende Lösung von 20 g Narkotin in überschüssiger verd. Schwefelsäure (300 g Wasser, 17 ccm konz. Schwefelsäure) portionweise, aber sehr rasch 30 g Braunstein ein, filtriert heiß und läßt erkalten; hierbei krystallisiert die Opiansäure aus; man filtriert die Säure ab und gewinnt aus dem Filtrat den Rest der Säure durch Ausäthern und Verdampfen der äther. Lösung. Die so gewonnene Säure ist weiß oder ganz schwach gelblich und wird aus Wasser umkrystallisiert (WE., *M.* **3**, 350).

Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 145° (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* **162**, 323), 150° (WE., *M.* **3**, 351; LEROY, *C. r.* **130**, 508; *A. ch.* [7] **21**, 130). Löslich in Alkohol und in Äther (Wö.). Löst sich in 400 Tln. kaltem und in 60 Tln. heißem Wasser (WE., *M.* **13**, 703). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: LEROY, *C. r.* **130**, 509; *A. ch.* [7] **21**, 130. Wärmetönung beim Lösen in verd. Natronlauge: LEROY. Molekulare Verbrennungswärme: 1090,4 Cal. (LEROY). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,82\times10^{-4}$ (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 268). Farbveränderung von Methylorange und Tropäolin 00 als Maß der Affinität: SALM, *Ph. Ch.* **63**, 105. Opiansäure bläut Kongopapier intensiv (H. MEYER, *M.* **26**, 1299).

Opiansäure geht bei 2-stdg. Erhitzen auf 160° in das Anhydrid $\left[(CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{CH \atop CO}{>}O\right]_2O$ (Syst. No. 2552) über (LIEBERMANN, *B.* **19**, 2286; WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **37** [1916], 283). Gibt bei der Oxydation mit PbO_2 in siedender wäßr. Lösung unter Zusatz verd. Schwefelsäure Hemipinsäure (S. 543) (WÖHLER, *A. Spl.* **1**, 17; LIECHTI, *A. Spl.* **7**, 150). Liefert beim Schmelzen mit Kali Hemipinsäure und Mekoninsäure (S. 494), die beim Ansäuern der Schmelze mit Salzsäure in Mekonin (Syst. No. 2531) übergeht (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 281; *J.* **1876**, 806; vgl. MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* **1**, 332; *Soc.* **1**, 347). Opiansäure läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung und nachfolgendes Ansäuern der Lösung in Mekonin überführen (MATTH., FO., *Soc.* **1**, 349; *A. Spl.* **2**, 379). Auch durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure wird Opiansäure zu Mekonin reduziert (MATTH., FO., *Soc.* **1**, 350; *A. Spl.* **2**, 379). Opiansäure wird in wäßr. oder äther. Lösung von salpetriger Säure nicht verändert (PRINZ, *J. pr.* [2] **24**, 356). Von verd. Salpetersäure wird Opiansäure allmählich zu Hemipinsäure oxydiert (PR.). Mit konz. Salpetersäure entstehen Nitroopiansäure (S. 996), 6-Nitro-hemipinsäure (S. 549) und eine sehr kleine Menge einer Verbindung $C_{10}H_{10}O_6N$ (?) [weiße Nadeln (aus Eisessig); F: 252°; unlöslich in Alkohol und Wasser, löslich in siedender Natronlauge] (PR.). Opiansäure wird beim Kochen mit der 4-fachen Menge 50%iger Jodwasserstoffsäure in Methyljodid und Noropiansäure (S. 990) gespalten (WRIGHT, *Soc.* **32**, 546; *J.* **1877**, 770). Gibt beim Erhitzen mit der 3—4-fachen Menge konz. Salzsäure oder mit der zweifachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100—110° Methyläthernoropiansäure (S. 990) und Methylchlorid bezw. Methyljodid (MATTH., F., *Soc.* **21**, 358; *A. Spl.* **5**, 333; *J.* **1867**, 519). Beim Erhitzen mit viel konz. Schwefelsäure auf 180° entsteht Rufiopin (Bd. VIII, S. 549) (LIEB., CHOJNACKI, *A.* **162**, 323). Opiansäure liefert mit Thionylchlorid das Pseudochlorid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{CHCl \atop CO}{>}O$ (Syst. No. 2531) (H. MEYER, *M.* **22**, 783; vgl. KIRPAL, *B.* **60** [1927], 382); dasselbe Chlorid ist auch mit PCl_5 erhältlich (PR.; WEG., *M.* **13**, 708; KIR.). Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Natronkalk wird Veratrumaldehyd (Bd. VIII, S. 255) erhalten (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 283; *J.* **1876**, 808). Wenn man 3 g Opiansäure mit 30 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure (D: 1,106; vgl. WEG., *M.* **14**, 383 Anm. 1) 3 Stdn. auf 160—170° erhitzt, so entsteht Isovanillin (Bd. VIII, S. 252) neben Spuren Protocatechualdehyd (Bd. VIII, S. 246) (WEG., *M.* **3**, 791; **14**, 383); erhitzt man 5 Stdn. auf 170°, so erhält man reichlich Protocatechualdehyd (WEG., *M.* **3**, 792). Opiansäure reagiert mit wäßr. Ammoniak unter Bildung des Ammoniumsalzes; beim Verdunsten einer Lösung von Opiansäure in wäßr. Ammoniak entsteht Opiammon (S. 994) (Wö., *A.* **50**, 6). Bei 2—3-tägigem Erhitzen von Opiansäure mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr im Wasserbade werden die Verbindungen $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{C \atop CO}{>}NH\ HN{<}{C \atop OC}{>}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 3638) und $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{CH \atop CO}{>}NH\ HN{<}{HC \atop OC}{>}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 3638) erhalten (LIEB., BISTRZYCKI, *B.* **26**, 536). Opiansäure, gelöst in 4 Mol.-Gew. verd. Kalilauge, gibt mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin bei Zimmertemperatur Opiansäureoxim (S. 993) (PERKIN, *Soc.* **57**, 1071). Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Opiansäure in alkoh. Lösung erhält man bei gewöhnlicher Temperatur das Anhydrid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{CH:N \atop CO\cdot O}$ (Syst. No. 4300) (LIEB., *B.*, **19**, 2923), bei Siedehitze Hemipinimid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{CO \atop CO}{>}NH$ (Syst. No. 3241) (LIEB., *B.* **19**, 2278). Wenn man eine heiße, konz. wäßr. Lösung von 3 Tln. Opiansäure mit einer ebensolchen von 2 Tln. Hydrazin-

sulfat und 3 Tln. wasserfreiem Natriumacetat vermischt und das Gemisch ½ Stde. auf schwach siedendem Wasserbad stehen läßt, erhält man fast quantitativ Opiazon $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH:N\\ CO\cdot NH\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3636) (LIEB., BISTRZYCKI, *B.* **26**, 531). Mischt man eine heiße Lösung von 3 Tln. Opiansäure in 80 Tln. Wasser mit der heißen Lösung von 2 Tln. Hydrazinsulfat und 2 Tln. krystallisiertem Natriumacetat in 15 Tln. Wasser und erhitzt einige Minuten zum Sieden, so erhält man neben Opiazon die Verbindung $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH:N\cdot N:CH\\ CO—O—OC\end{smallmatrix}\!>\!C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 4580) (LIEB., BI., *B.* **26**, 534).

Opiansaures Silber gibt mit Methyljodid in Methylalkohol den normalen Methylester $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (WEGSCHEIDER, *M.* **3**, 357; *M.* **13**, 254) und mit Äthyljodid in absol. Alkohol den normalen Äthylester (WEG., *M.* **14**, 311). Beim Kochen mit Alkoholen geht Opiansäure in die Pseudoester $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH(O\cdot Alk)\\ CO\end{smallmatrix}\!>\!O$ (Syst. No. 2552) über (LIEB., KLEEMANN, *B.* **20**, 881; WEGSCHEIDER, *M.* **13**, 252; vgl. WÖHLER, *A.* **50**, 5; ANDERSON, *A.* **86**, 193). Die Überführung von Opiansäure durch Äthylalkohol in den entsprechenden Pseudoester erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln; sie wird durch Belichtung beschleunigt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **36**, 4271; vgl. CI., SI., *B.* **36**, 1581). Verhalten der Opiansäure gegen HCl-haltigen Methylalkohol: WEG., *M.* **13**, 712. Opiansäure gibt mit einer äther. Diazomethanlösung den normalen Methylester (H. MEYER, *M.* **26**, 1296). Die normalen Opiansäureester geben mit salzsaurem m-Phenylendiamin im Gegensatze zu den Pseudoestern die für Aldehyde charakteristische Gelbfärbung (WEGSCHEIDER, *M.* **23**, 372). Zur Einw. von H_2O_2, CrO_3, $KMnO_4$ und Chloranil auf die Opiansäurepseudoester vgl.: WEG., *M.* **23**, 373. Bei der Kondensation von 5 g Opiansäure mit 3,3 g Phenol in Gegenwart von 20 g 73%iger Schwefelsäure unter Kühlung entsteht 6.7-Dimethoxy-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH—C_6H_4\cdot OH\\ CO\end{smallmatrix}\!>\!O$ (Syst. No. 2556) (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* **27**, 2639; BIST., YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2792, 2796). Analog entsteht mit m-Kresol 6.7-Dimethoxy-3-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-phthalid (BIST., OE.; BIST., Y. DE SCH.). Bei der Kondensation von 1 Tl. Opiansäure mit 2 Tln. Phenol in Gegenwart von 5 Tln. konz. Schwefelsäure (vgl. BIST., OE., *B.* **27**, 2632 Anm. 3) unter Kühlung entsteht Opiaurin $C_{22}H_{18}O_6$ (S. 993) (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* **20**, 873). Durch Kondensation von Opiansäure mit Aceton in schwach alkal. Lösung und nachfolgendes Ansäuern erhält man „Mekonindimethylketon" $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH—CH_2\cdot CO\cdot CH_3\\ CO\end{smallmatrix}\!>\!O$ (Syst. No. 2553) und „Dimekonindimethylketon" $\left[(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH—CH_2—\\ CO\end{smallmatrix}\!>\!O\right]_2CO$ (Syst. No. 2843) (GOLDSCHMIEDT, *M.* **12**, 475; v. HEMMELMAYR, *M.* **14**, 390). Durch Kondensation von Opiansäure mit Methyläthylketon in Gegenwart von Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern erhält man „Mekoninmethyläthylketon" $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH—CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5\\ CO\end{smallmatrix}\!>\!O$ (Syst. No. 2553); analoge Produkte entstehen mit Methylpropylketon, Methylisopropylketon (LUKSCH, *M.* **25**, 1052) und Acetophenon (GOLD., *M.* **12**, 476). Erwärmt man Opiansäure in verd. Natronlauge mit Cyclohexanon auf 37° und säuert die erhaltene Lösung an, so fällt ein amorphes Produkt aus, das beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade in die Verbindung der nebenstehenden Formel $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH\\ CO\end{smallmatrix}\!>\!O$ —HC$<\!\begin{smallmatrix}CO\\ H_2C—CH_2—CH_2\end{smallmatrix}\!>$CH—$\begin{smallmatrix}HC\\ O<OC\end{smallmatrix}\!>\!C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 2843) übergeht (MORGENSTERN, *M.* **30**, 682). Beim Erhitzen von Opiansäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 6.7-Dimethoxy-3-acetoxy-phthalid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH—O\cdot CO\cdot CH_3\\ CO\end{smallmatrix}\!>\!O$ (Syst. No. 2552) (LIEB., KLEEMANN, *B.* **19**, 2287). Beim Erhitzen mit Malonsäure, Eisessig und Natriumacetat auf dem Wasserbade entsteht Mekoninessigsäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH—CH_2\cdot CO_2H\\ CO\end{smallmatrix}\!>\!O$ (LIEB., KL., *B.* **19**, 2290). Opiansäure reagiert mit Anilin in siedendem Eisessig unter Bildung des Anils $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH—NH\cdot C_6H_5\\ CO\end{smallmatrix}\!>\!O$ (Syst. No. 1658) (LIEB., *B.* **19**, 2284; *B.* **29**, 175, 2030). Beim

Aufkochen einer wäßr.-alkoh. Lösung von 2 Tln. Opiansäure mit 1 Tl. 4-Amino-phenol erhält man das 4-Oxy-anil $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ (BIST., HERBST, *B.* **34**, 1018). Opiansäure gibt mit Phenylhydroxylamin N-Phenyl-opiansäure-isoxim $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CH\cdot N\cdot C_6H_5$ (mit $\cdot O\cdot$-Brücke zwischen CH und N) (Syst. No. 4329) (BIST., HERBST, *B.* **34**, 1017). Beim Vermischen einer heißen konz. wäßr. Lösung von Opiansäure mit äquimolekularen Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in heißer wäßr. Lösung entsteht das Dimethoxyphenylphthalazon $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\langle{CO\cdot N\cdot C_6H_5 \atop CH:N}$ (Syst. No. 3636) (LIEB., *B.* **19**, 764). Opiansäure gibt mit Hydrazobenzol beim Aufkochen der konz. alkoh. Lösung die Verbindung $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\langle{CH-N(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5 \atop CO}\rangle O$ (Syst. No. 2652) (BIST., *B.* **21**, 2520).

Die Reaktion von Opiansäure mit Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu 6.7-Dimethoxy-3-methyl-phthalid (α-Methyl-mekonin) (SIMONIS, MARBEN, MERMOD, *B.* **38**, 3983); analoge Produkte werden mit Äthylmagnesiumjodid, Propylmagnesiumjodid, Isopropylmagnesiumjodid (MER., SIM., *B.* **39**, 897) und Phenylmagnesiumjodid (MER., SIM., *B.* **41**, 983) erhalten.

Farbenreaktionen der Opiansäure mit Gallussäure, Guajacol, Brenzcatechin, α- und β-Naphthol, Kodein: LABAT, *Bl.* [4] **5**, 743.

$NaC_{10}H_9O_5 + 3H_2O$ (WEGSCHEIDER, *M.* **13**, 707). — $KC_{10}H_9O_5$ (bei 100°). Krystallisiert aus Wasser in kurzen Prismen mit $3^1/_2H_2O$ und in dünnen Blättern mit $2^1/_2H_2O$; aus Alkohol in schwach gelblichen Platten mit $1H_2O$ und in Prismen mit $2^1/_2H_2O$ (WE., *M.* **3**, 352, 353). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in absol. Alkohol (WE., *M.* **3**, 353). — $AgC_{10}H_9O_5 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit AgF (WE., *M.* **3**, 355). Prismen (WE.). Schmilzt unter Zersetzung bei 200° (WÖ.). — $Ba(C_{10}H_9O_5)_2 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (WÖ.). — $Pb(C_{10}H_9O_5)_2 + 2H_2O$ (WÖ.). Säulen. Monoklin (KÖCHLIN, *M.* **13**, 704). — $Pb(C_{10}H_9O_5)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (WE., *M.* **13**, 703).

Opiaurin $C_{22}H_{18}O_8$ [vielleicht 4″-Oxy-3′.4′-dimethoxy-fuchson-carbonsäure-(2′)[1]) $O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$]. *B.* Beim allmählichen Eintragen eines innigen Gemisches aus 1 Tl. Opiansäure (S. 990) und 2 Tln. Phenol in 5 Tle. Schwefelsäure von 66° Bé (BISTRZYCKI, OEHLERT, *B.* **27**, 2632 Anm. 3), unter guter Kühlung; man läßt das Gemisch 12 Stdn. stehen, trägt es dann in Wasser ein und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit Benzol aus (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* **20**, 873). — Gelbrot. Amorph. Unlöslich in Benzol und Petroläther, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (L., S.). Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe; die ammoniakalisch-alkoholische Lösung wird beim Kochen braungelb, später bei Luftzutritt aber wieder purpurfarben (L., S.). Wird durch SO_2 nicht verändert (L., S.). Die alkoh. Lösung wird durch Baryt nicht gefällt, mit $BaCl_2$ entsteht aber ein orangegelber Niederschlag (L., S.).

Opianschweflige Säure $C_{10}H_{12}O_8S$. *B.* Durch Lösen von Opiansäure in heißer wäßr. schwefliger Säure (WÖHLER, *A.* **50**, 10). — Krystallinisch. — Wird durch Übergießen mit Wasser unter Abscheidung von Opiansäure zersetzt. — $Ba(C_{10}H_{11}O_8S)_2 + 3H_2O$. Rhomboedrische Tafeln. Wenig löslich in Wasser. — $Pb(C_{10}H_{11}O_8S)_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Verliert bei 130° $3H_2O$, den Rest erst bei 170° unter Zersetzung.

Opiansäure-aminoformylimid (?), („Opianharnstoff") $C_{11}H_{12}O_5N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH:N\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Beim Vermischen der heißen wäßr. Lösungen von Harnstoff und Opiansäure (BISTRZYCKI, *B.* **21**, 2522). — Nadeln. F: 259° (Zers.). Sehr schwach löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Soda.

Opiansäureoxim $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol-Gew. Opiansäure in 4 Mol.-Gew. verd. Kalilauge mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, läßt 12 Stdn. stehen, säuert dann an und läßt wieder stehen (PERKIN, *Soc.* **57**, 1071). — Nadeln. Schmilzt gegen 82—83°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, leicht in Äther und Benzol, schwer in CS_2 und Petroläther. — Wird durch längeres Erhitzen auf 80° in Hemipinimid übergeführt. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Anhydrid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\langle{CH:N \atop CO\cdot O}$ (Syst. No. 4300).

Opiansäure-benzoylhydrazon $C_{17}H_{16}O_5N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch kurzes Kochen von 3 Teilen Opiansäure mit 2 Teilen Benzhydrazid (BISTRZYCKI, HERBST, *B.* **34**. 1016). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 227° (Zers.). Fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

Opiansäuresemicarbazon $C_{11}H_{13}O_5N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Opiansäure oder Opiansäurepseudoäthylester (Syst. No. 2552) und Semicarbazidlösung (LIEBERMANN, *B.* **29**, 177, 179). — Krystalle (aus Eisessig). F: 187°. Sehr wenig löslich in Benzol und Äther, leicht in Alkohol. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Eisessig in CO_2, NH_3 und Opiazon (Syst. No. 3636). Geht bei längerem Kochen mit starker Salzsäure in Methyläthernoropiazon (Syst. No. 3636) über.

Pseudoalkylester der Methyläthernoropiansäure $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2<\overset{CH(O\cdot Alk)}{\underset{CO}{}}>O$ **und der Opiansäure** $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\overset{CH(O\cdot Alk)}{\underset{CO}{}}>O$ s. Syst. No. 2552.

Opiansäuremethylester $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus opiansaurem Silber und Methyljodid in Methylalkohol (WEGSCHEIDER, *M.* **3**, 357; **13**, 254). Aus gepulverter Opiansäure und wenig überschüssigem äther. Diazomethan (H. MEYER, *M.* **26**, 1296). Durch Einw. von Methylalkohol auf das erkaltete Reaktionsprodukt von PCl_5 und Opiansäure (W., *M.* **13**, 710; vgl. dazu W., MÜLLER, CHIARI, *M.* **29**, 723; KIRPAL, *B.* **60** [1927], 382). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin; sublimiert teilweise unzersetzt; F: 82° bis 84° (W., *M.* **3**, 358). Kp_{58}: 232—234° (W., *M.* **13**, 255). Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in $CHCl_3$ und Aceton, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther und CS_2 (W., *M.* **3**, 358). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1261,0 Cal., bei konstantem Volum: 1260,7 Cal. (LEROY, *C. r.* **130**, 509; *A. ch.* [7] **21**, 134). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Hemipinsäure-methylester-(2) (S. 545) (W., *M.* **3**, 360). Gibt bei der Nitrierung Nitroopiansäure-pseudomethylester (Syst. No. 2552), Nitroopiansäure (S. 996) und den 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure-methylester (S. 377) (W., KLEMENC, *M.* **31** [1910], 714) je nach den Bedingungen in wechselnden Mengen (W., MÜLLER, CHIARI, *M.* **29**, 724). Mit Acetylnitrat oder HNO_3 und Acetanhydrid entsteht außerdem das Diacetat des Hydrats des Nitroopiansäuremethylesters (S. 998) (W., MÜ., CH.). Verhalten gegen HCl-haltigen Methylalkohol: W., *M.* **13**, 711. Beim Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung in der Kälte wird Opianoximsäureanhydrid gebildet (W., *M.* **17**, 118). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht etwas Mekoninessigsäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\overset{CH-CH_2\cdot CO_2H}{\underset{CO}{}}>O$ (Syst. No. 2625) (W., *M.* **17**, 116).

Opiansäuremethylester-semicarbazon $C_{12}H_{15}O_5N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Opiansäuremethylester in Alkohol und Semicarbazidlösung (LIEBERMANN, *B.* **29**, 177, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°.

6-Oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure-äthylester, Methyläthernoropiansäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf methyläthernoropiansaures Silber (S. 990) (LIEBERMANN, *B.* **30**, 693). — Krystalle (aus Benzol). F: 102—103°. In wenig kalter Soda unverändert löslich.

Opiansäureäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus opiansaurem Silber und Äthyljodid in absol. Alkohol (WEGSCHEIDER, *M.* **14**, 311). Man übergießt das aus Opiansäure und PCl_5 entstehende Einwirkungsprodukt unter Kühlung mit absol. Alkohol und läßt über Nacht stehen (W.; vgl. dazu W., MÜLLER, CHIARI, *M.* **29**, 736). — Nadeln (aus Wasser). F: 63,5—64,5° (W.). — Gibt mit HNO_3 bei niedriger Temperatur Nitroopiansäure, bei höherer Temperatur daneben 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-benzoesäure-äthylester (S. 377) (WEGSCHEIDER, KLEMENC, *M.* **31** [1910], 714), mit Acetylnitrat oder HNO_3 und Acetanhydrid das Diacetat des Hydrats des Nitroopiansäureäthylesters (S. 998) (WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, *M.* **29**, 736).

Essigsäurederivat der Opiansäure, 6.7-Dimethoxy-3-acetoxy-phthalid $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\overset{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)}{\underset{CO}{}}>O$ (s. Syst. No. 2552).

Pseudochlorid der Opiansäure, 3-Chlor-6.7-dimethoxy-phthalid $C_{10}H_9O_4Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\overset{CHCl}{\underset{CO}{}}>O$, s. Syst. No. 2531.

5.6.5'.6'-Tetramethoxy-2.2'-diformyl-dibenzamid, Opiammon $C_{20}H_{19}O_8N = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO]_2NH$. *B.* Beim Eindunsten einer Lösung von Opiansäure in wäßr. Ammoniak, schon in gelinder Wärme (WÖHLER, *A.* **50**, 6; vgl. LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* **26**, 536). — Gelbliches Pulver. Unlöslich in Wasser, löst sich sehr langsam und nicht ohne Zersetzung in siedendem Alkohol (W.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in NH_3 und Opiansäure (W.). Wird von verd. Mineralsäuren nicht verändert, durch Alkalien rasch zersetzt.

3 oder 4-Chlor-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure, Methylätherchlornoropiansäure $C_9H_7O_5Cl = (CH_3\cdot O)(HO)C_6HCl\cdot(CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von etwa 3 Tln. $KClO_3$ in eine Lösung von 1 Tl. Methyläthernoropiansäure (S. 990) in kalter konz. Salzsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] **24**, 370). — Nadeln (aus Wasser). F: 206°. — Beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl entsteht Chloranil.

3 oder 4-Chlor-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure, Chloropiansäure $C_{10}H_9O_5Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6HCl(CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Opiansäure in heißer konz. Salzsäure mit $KClO_3$ (PRINZ, *J. pr.* [2] **24**, 366). — Nadeln (aus Wasser). F: 210—211°.

3-Brom-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure, Bromopiansäure $C_{10}H_9O_5Br = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CHO)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BISTRZYCKI, FINK, *B.* **31**, 936. — *B.* Beim Eintragen von Bromwasser in eine siedende wäßr. Lösung von Opiansäure (PRINZ, *J. pr.* [2] **24**, 367). Beim Behandeln der Verbindung $\left[(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\frac{CH}{CO}>O\right]_2O$ (Syst. No. 2552) (vgl. LIEBERMANN, *B.* **19**, 2286; WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **37** [1916], 283) mit Brom (WEGSCHEIDER, *M.* **4**, 267). — Nadeln (aus Wasser). F: 204° (W.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heißem, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Essigester, in heißem Benzol oder Eisessig, sehr wenig in CS_2, fast unlöslich in Ligroin (W.). Färbt Kongopapier blauviolett (H. MEYER, *M.* **26**, 1299). — PCl_5 erzeugt Bromopiansäurechlorid (s. u.) (B., FYNN, *B.* **31**, 923). Übergießt man Bromopiansäure mit einer alkoh. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt schnell vollständige Lösung ein; aus der Lösung scheidet sich alsbald in der Wärme das Anhydrid $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr<\frac{CH:N}{CO\cdot O}$ (Syst. No. 4300) aus; kocht man Bromopiansäure längere Zeit mit einer alkoh. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man Bromhemipinimid $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr<\frac{CO}{CO}>NH$ (Syst. No. 3241) (TUST, *B.* **25**, 1998). Gibt mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung Bromopiazon $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr<\frac{CH:N}{CO\cdot NH}$ (Syst. No. 3636) (B., FYNN). Bromopiansäure reagiert mit Anilin in siedendem Eisessig unter Bildung des Anils $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CH:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr<\frac{CH-NH\cdot C_6H_5}{CO}>O$ (Syst. No. 1658) (TUST). Gibt mit Phenylhydroxylamin N-Phenyl-bromopiansäure-isoxim $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CO_2H)\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (mit O-Brücke zwischen C und N) (Syst. No. 4329) (B., HERBST, *B.* **34**, 1019). Gibt bei kurzem Kochen seiner wäßr. Lösung mit Phenylhydrazin Bromdimethoxyphenylphthalazon $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr<\frac{CH:N}{CO\cdot N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3636) (TUST). Liefert mit asymm. Methylphenylhydrazin in alkoh. Lösung bei kurzem Kochen das Methylphenylhydrazon $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr[CH:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2056) (TUST). Gibt mit Hydrazobenzol bei kurzem Kochen der konz. alkoh. Lösungen die Verbindung $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr<\frac{CH-N(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5}{CO}>O$ (Syst. No. 2652) (TUST). — $Ca(C_{10}H_8O_5Br)_2$. Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser (TUST, *B.* **25**, 1996). — $Ba(C_{10}H_8O_5Br)_2 + H_2O$. Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser (T.).

Methylester $C_{11}H_{11}O_5Br = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Bromopiansäure und äther. Diazomethanlösung (H. MEYER, *M.* **26**, 1296). Aus bromopiansaurem Silber und Methyljodid, dem etwas reines, trocknes Aceton zugesetzt ist, bei Zimmertemperatur (M.). — Krystalle (aus Benzol). F: 105—106°.

Chlorid $C_{10}H_8O_4ClBr = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CHO)\cdot COCl$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BISTRZYCKI, FYNN, *B.* **31**, 923. — *B.* Aus Bromopiansäure und PCl_5 (TUST, *B.* **25**, 1996). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 100—101° (T.), 98—99° (B., F.). Leicht löslich in Äther und Benzol (T.). — Liefert mit NH_3 das Amid (s. u.) (T.).

Amid $C_{10}H_{10}O_4NBr = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CHO)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Bromopiansäurechlorid mit konz. Ammoniak (TUST, *B.* **25**, 1997). — Krystalle (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 200° (BISTRZYCKI, FYNN, *B.* **31**, 923). Nädelchen (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 180° (T.); leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (T.). — Wird von $POCl_3$ in die Verbindung $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr<\frac{CH}{CO}>N-N<\frac{HC}{OC}>C_6HBr(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 3638) über-

geführt (B., FINK, *B*. **31**, 930). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Diacetylderivat $C_{14}H_{14}O_6NBr$ [Nadeln, F: 150°] (B., FYNN, *B*. **31**, 929).

Verbindung $C_{10}H_8O_5NBr = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr<\frac{C(:N\cdot OH)}{CO}>O$ (?). *B*. Durch Kochen von Bromopiansäureamid mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung, neben dem Oxim des Bromopionsäureamids (?) (s. u.) (BISTRZYCKI, FYNN, *B*. **31**, 927). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 227° nach vorheriger Schwärzung. Leicht löslich in kaltem verd. Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Benzol. — Beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat $C_{12}H_{10}O_6NBr$ [Tafeln (aus Eisessig + Wasser); F: 159°; löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Sodalösung].

Oxim des Bromopiansäureamids (?) $C_{10}H_{11}O_4N_2Br = (CH_3\cdot O)_2C_6HBr(CH:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B*. Durch 5-stdg. Kochen von Bromopiansäureamid mit salzsaurem Hydroxylamin in 80%igem Alkohol (B., FYNN, *B*. **31**, 926). — Nadeln (aus Eisessig). F: 267° (Zers.). Fast unlöslich. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat $C_{12}H_{13}O_5N_2Br$ [Tafeln (aus Eisessig); F: 242°; löslich in Eisessig, sonst unlöslich].

3-Nitroso-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure, Nitrosoopiansäure $C_{10}H_9O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO)(CHO)\cdot CO_2H$. *B*. Beim Erwärmen von 1 Tl. Nitroopiansäure mit der Lösung von 1 Tl. Natrium in 12 Tln. Methylalkohol; nach 24-stdg. Stehen säuert man die verd. Lösung mit Salzsäure an, löst den abfiltrierten Niederschlag in Soda und fällt durch HCl (KLEEMANN, *B*. **20**, 875). — Fahl gelbgrüne Nadeln (aus Wasser). F: 175—176°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol. — Beständig gegen Oxydationsmittel. Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung zu Aminoopiansäure reduziert. Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht die Verbindung $(CH_3\cdot O)_2C_6H(CO_2H)<\frac{CH_2\cdot O\cdot CH_2}{N=\!=\!=N}>C_6H(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 4601). — $AgC_{10}H_8O_6N$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-formyl-benzoesäure, Methyläthernitronoropiansäure $C_9H_7O_7N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)(CHO)\cdot CO_2H$. *B*. Beim Behandeln von Methyläthernoropiansäure mit verd. Salpetersäure (MATTHIESSEN, FOSTER, *Soc*. **21**, 359; *J*. **1867**, 519). Durch 15-stdg. Einleiten von HCl in ein auf dem Wasserbade erhitztes Gemisch aus 1 Tl. Nitroopiansäure und 10 Tln. rauchender Salzsäure (ELBEL, *B*. **19**, 2307). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 203° (E.). — Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Anhydro-[methylätheraminonorhemipinsäure]

$(CH_3\cdot O)(HO)C_6H(CO_2H)<\frac{CH}{N}>O$ bezw. $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H(CO_2H)<\frac{CO}{NH}$ (Syst. No. 4329) reduziert (E.). Gibt in siedender wäßr. Lösung mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat Methyläthernitronoropiansäureoxim (S. 997) (E.). Liefert beim Kochen mit einer alkoh. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin die Verbindung

$(CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)<\frac{CO}{CO}>NH$ (Syst. No. 3241) (E.).

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure, Nitroopiansäure $C_{10}H_9O_7N = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CHO)\cdot CO_2H$. *B*. Entsteht neben 6-Nitro-hemipinsäure (S. 549) und wenig einer in Wasser unlöslichen Verbindung $C_{10}H_{10}O_6N$ (?) beim Eintragen von 1 Tl. Opiansäure in 1 Tl. höchstkonzentrierter Salpetersäure (PRINZ, *J. pr*. [2] **24**, 357). — *Darst*. Man löst 1 Tl. Opiansäure in heißem Eisessig und fügt 1 Tl. rauchender Salpetersäure hinzu, evtl. unter Kühlung (CLAUS, PREDARI, *J. pr*. [2] **55**, 173 Anm. 2; WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, *M*. **29**, 742). — Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 169—170° (korr.) (WE., MÜ., CHI., *M*. **29**, 742). Schwer löslich in Wasser (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,91\times 10^{-6}$ (WE., *B*. **36**, 1541; SÜSS, *M*. **26**, 1332). — Nitroopiansäure gibt mit $KMnO_4$ in heißer sodaalkalischer Lösung 6-Nitro-hemipinsäure (WE., v. RUŠNOV, *M*. **29**, 545). Beim Kochen mit abgeblasener rauchender Salpetersäure entsteht ebenfalls 6-Nitro-hemipinsäure (LIEBERMANN, *B*. **19**, 2285). Nitroopiansäure wird durch Erwärmen mit Natriummethylat zu Nitrosoopiansäure (s. o.) reduziert (KLEEMANN, *B*. **20**, 875). Wird in Eiswassersuspension durch die 4 At.-Gew. Natrium entsprechende Menge 2½%iges Natriumamalgam zu Azoopiansäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H(CHO)(CO_2H)\cdot N:N\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2(CHO)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2147) reduziert (CL., PR.). Wird von Zinnchlorür zu Anhydro-6-amino-hemipinsäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H(CO_2H)<\frac{CH}{N}>O$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H(CO_2H)<\frac{CO}{NH}$ (Syst. No. 4329) reduziert (PRINZ, *J. pr*. [2] **24**, 362; LIEBERMANN, *B*. **19**, 351, 2920; GRÜNE, *B*. **19**, 2299). Gibt mit konz. Ammoniak die Verbindung $(C_{10}H_8O_5N_2)_x$ (S. 997) (WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, *M*. **29**, 745). Beim Versetzen einer heißen konz. Lösung von Nitroopiansäure in Wasser

mit einer siedenden wäßr. Lösung von Hydrazinsulfat und Natriumacetat entsteht Nitroopiazon $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)<\begin{matrix}CH:N\\CO\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3636) (JACOBSON, *B.* 27, 1423). Das Silbersalz der Nitroopiansäure gibt bei 4-tägigem Stehen mit Methyljodid in Methylalkohol bei Zimmertemperatur den normalen Methylester $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (s. u.) (WEGSCHEIDER, KUŠY v. DÚBRAV, v. RUŠNOV, *M.* 24, 801). Läßt man das Silbersalz 8 Tage mit Äthyljodid in Äthylalkohol stehen und erwärmt dann 3 Stunden auf dem Wasserbade, so wird der Pseudoäthylester $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)<\begin{matrix}CH(O\cdot C_2H_5)\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2552) erhalten (WE., K. v. D., v. R.; WE., SPÄTH, *M.* 37 [1916], 302)[1]. Nitroopiansäure gibt beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° oder beim Einleiten von HCl in die siedende methylalkoholische Lösung den Pseudomethylester $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)<\begin{matrix}CH(O\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2552) (WE., K. v. D., v. R., *M.* 24, 796). Mit Äthylalkohol entsteht nach analogem Verfahren der Pseudoäthylester (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 358; WE., K. v. D., v. R.; WE., SPÄTH). Nitroopiansäure liefert mit Diazomethan in äther. Lösung den normalen Methylester (H. MEYER, *M.* 26, 1298; vgl. WE., MÜLLER, CHIARI, *M.* 29, 743). Bei der Kondensation von Nitroopiansäure mit Aceton in alkal. Lösung entsteht neben wenig Opianindigo $(HO_2C)(CH_3\cdot O)_2C_6H<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H(O\cdot CH_3)_2(CO_2H)$ (Syst. No. 3705) Nitro-acetonylmekoninsäure, welche unter Wasserabspaltung leicht in Nitro-acetonylmekonin (Syst. No. 2553) übergeht (BOOK, *B.* 35, 1498). Beim Erhitzen von Nitroopiansäure mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhält man 4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-acetoxyphthalid (Syst. No. 2552) (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2288). Beim kurzen Kochen von Nitroopiansäure in Eisessig mit Anilin entsteht das Anil $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CH:N\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)<\begin{matrix}CH(NH\cdot C_6H_5)\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 1685) (LIEBERMANN, *B.* 19, 2285). Nitroopiansäure reagiert in heißer wäßr. Lösung mit einer heißen wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat unter Bildung von Nitroopiansäurephenylhydrazon (Syst. No. 2056) (LIE., *B.* 19, 764). — $NaC_{10}H_8O_7N + 4H_2O$. Krystalle. Verwittert beim Stehen an der Luft unter Braunfärbung (WEG., MÜ., CHI., *M.* 29, 742). — $KC_{10}H_8O_7N + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (P.). — $Ba(C_{10}H_8O_7N)_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (P.).

Verbindung $(C_{10}H_8O_5N_2)_x$. *B.* Aus Nitroopiansäure und konz. wäßr. Ammoniak (WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, *M.* 29, 745). — Krystalle (aus Eisessig). Färbt sich von 300° ab rot, zersetzt sich bei 320°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig löslich in Eisessig.

3-Nitro-6-oxy-5-methoxy-2-oximinomethyl-benzoesäure, Methyläthernitronoropiansäure-oxim $C_9H_8O_7N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)(CH:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Vermischen einer siedenden Lösung von 1 Tl. Methyläthernitronoropiansäure in 40 Tln. Wasser mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (ELBEL, *B.* 19, 2310). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 252°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Löst sich in Kalilauge mit tiefroter Farbe; beim Kochen entweicht NH_3, und die Lösung enthält 4-Methyläther-6-nitro-norhemipinsäure (S. 549). Geht durch Kochen mit Eisessig in die Verbindung $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3241) über.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoesäure-methylester, Nitroopiansäure-methylester $C_{11}H_{11}O_7N = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CHO)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus nitroopiansaurem Silber und Methyljodid in Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur (WEGSCHEIDER, KUŠY v. DÚBRAV, *M.* 24, 801; WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, *M.* 29, 743; H. MEYER, *M.* 26, 1298). Aus Nitroopiansäure und äther. Diazomethan (H. MEYER, *M.* 26, 1298; vgl. dazu W., MÜ., CHI., *M.* 29, 743). — Fast farblose Nädelchen (aus Benzol und Methylalkohol), Krystalle (aus Benzol und Petroläther). F: 76—78° (WE., K. v. D.; H. M.). — Wird durch $KMnO_4$ zu Nitrohemipinsäure oxydiert (WE., K. v. D.).

Pseudomethylester der Nitroopiansäure, 4-Nitro-3.6.7-trimethoxy-phthalid $C_{11}H_{11}O_7N = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)<\begin{matrix}CH(O\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>O$, s. Syst. No. 2552.

---

[1]) Der normale Äthylester der Nitroopiansäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CHO)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] aus nitroopiansaurem Silber durch Äthyljodid in Chloroform dargestellt worden; vgl. WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* 37 [1916], 300.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoesäure-methylester, Diacetat des Hydrats des Nitroopiansäure-methylesters $C_{15}H_{17}O_{10}N = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Opiansäuremethylester in CCl_4 mit Acetylnitrat oder in Eisessig mit HNO_3 und Essigsäureanhydrid (WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, *M.* **29**, 732). — Krystalle (aus Benzol). F: 159—160°. Unlöslich in Wasser, löslich in Methylalkohol. Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, sehr leicht löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Benzol. — Wird durch wäßr. $n/_{10}$-Kalilauge nur sehr langsam angegriffen. Natriummethylat in Methylalkohol gibt den Pseudomethylester der Nitroopiansäure; ebenso, aber langsamer, wirkt HCl in Methylalkohol. Mit wäßr. Ammoniak entsteht Nitroopiansäureamid.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-diacetoxymethyl-benzoesäure-äthylester, Diacetat des Hydrats des Nitroopiansäure-äthylesters $C_{16}H_{19}O_{10}N = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)[CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Opiansäurepseudoäthylester (Syst. No. 2552) (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **37** [1916], 300) in CCl_4 mit Äthylnitrat bei 0° oder in Eisessig mit absol. HNO_3 und Acetanhydrid (WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, *M.* **29**, 739). — Dreieckige Platten (aus Äther). F: 98° (WE., M., CH.). — Beständig gegen siedenden Alkohol, wird durch alkoh. Natriumäthylat verseift (WE., M., CH.).

4-Nitro-6.7-dimethoxy-3-acetoxy-phthalid $C_{12}H_{11}O_8N = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2) < \begin{matrix} CH(O\cdot CO\cdot CH_3) \\ CO \end{matrix} > O$, s. Syst. No. 2552.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzoylchlorid, Nitroopiansäurechlorid $C_{10}H_8O_6NCl = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CHO)\cdot COCl$. *B.* Beim Zusammenbringen von 1 Mol.-Gew. der Nitroopiansäure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 (BISTRZYCKI, FYNN, *B.* **31**. 924). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 137—138°. Leicht löslich in heißem $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-formyl-benzamid, Nitroopiansäureamid $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CHO)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des Chlorids (s. o.) mit konz. wäßr. Ammoniak (BISTRZYCKI, FYNN, *B.* **31**, 924). Aus dem Diacetat des Hydrates des Nitroopiansäuremethylesters (s. o.) mit wäßr. Ammoniak (WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, *M.* **29**, 736). — Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 203° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, weniger in $CHCl_3$ (B., FYNN). — Wird von $POCl_3$ in die Verbindung $(CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2) < \begin{matrix} CH \\ CO \end{matrix} > N-N < \begin{matrix} HC \\ OC \end{matrix} > C_6H(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 3638) übergeführt (B., FINK, *B.* **31**, 934).

3-Nitro-5.6-dimethoxy-2-oximinomethyl-benzamid (?), Oxim des Nitroopiansäureamids (?) $C_{10}H_{11}O_6N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H(NO_2)(CH:N\cdot OH)\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Beim 5-stdg. Kochen von Nitroopiansäureamid (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (B., FYNN, *B.* **31**, 928). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 265° (Zers.). Löslich in Eisessig, sonst fast unlöslich. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat $C_{12}H_{13}O_7N_3$ [Täfelchen (aus Eisessig); zersetzt sich bei 246°].

Thioopiansäure $C_{10}H_{10}O_4S$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in eine siedende wäßr. Lösung von Opiansäure (WÖHLER, *A.* **50**, 12). — Gelbes amorphes Pulver; die bei niederer Temperatur gebildete Thioopiansäure krystallisiert aus Alkohol in feinen blaßgelben Prismen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Löst sich in Alkalien, die Lösung enthält aber nach einiger Zeit Alkalisulfid. — $AgC_{10}H_9O_4S$. Braungelber Niederschlag. Scheidet bald Ag_2S ab.

6. ***4.5-Dioxy-3¹-oxo-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.5-Dioxy-3-formyl-benzoesäure, 5-Formyl-protocatechusäure***[1]***, Isonoropiansäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 5-Formyl-vanillinsäure (s. u.) mit 22 Tln. Salzsäure (D: 1,10) und 30 Tln. Wasser auf 170—180° (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* **10**, 400). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung etwas über 240°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die durch Soda in Violettrot übergeht. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in Rötlichgelb übergeht. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLINGsche Lösung beim Kochen.

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), CHO, OH (unten), HO]

4-Oxy-5-methoxy-3-formyl-benzoesäure, 5-Formyl-vanillinsäure[2] $C_9H_8O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CHO)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben Vanillin beim Kochen von 1 Mol.-Gew.

[1]) Bezifferung der Protocatechusäure in diesem Handbuch s. S. 389.

[2]) Bezifferung der Vanillinsäure in diesem Handbuch s. S. 392.

Vanillinsäure (S. 392) mit 5 Mol.-Gew. Ätznatron (gelöst in der doppelten Menge Wasser) und 1 Mol-Gew. Chloroform (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* **9**, 1280). — Nadeln (aus Wasser). F: 221—222°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem, leicht löslich in Alkohol und Äther; wird der äther. Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen (T., M., *B.* **9**, 1281). Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig-rotviolette Färbung; löst sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe (T., M., *B.* **9**, 1283). — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung; reduziert Silberlösung nur nach Zusatz von NH_3 (T., M., *B.* **10**, 396). — Kupfersalz. Grüner Niederschlag (T., M., *B.* **10**, 396). — Bleisalz. Krystallinisch (T., M., *B.* **10**, 396).

4.5-Dimethoxy-3-formyl-benzoesäure, 5-Formyl-veratrumsäure[1]**, Isoopiansäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester der 5-Formyl-veratrumsäure (s. u.) entsteht neben 5-Formyl-vanillinsäure-methylester beim Erhitzen von 5-Formyl-vanillinsäure mit KOH, Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 100°; man gießt von dem Kaliumjodid ab, verjagt den Methylalkohol und das überschüssige Methyljodid, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung behandelt man mit sehr verd. Alkalilauge, die den Methylester der 5-Formyl-vanillinsäure aufnimmt, während der Methylester der 5-Formyl-veratrumsäure gelöst bleibt; man verseift letzteren Ester mit heißer Alkalilauge (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* **10**. 397). — Nadeln (aus Wasser). F: 210—211°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich farblos in Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Bildet mit $NaHSO_3$ ein schwer lösliches Doppelsalz. — Kupfersalz. Bläulichweißer Niederschlag. — Silbersalz. Weißer Niederschlag. — Bleisalz. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser.

4-Oxy-5-methoxy-3-formyl-benzoesäure-methylester, 5-Formyl-vanillinsäure-methylester $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Gelbe Nadeln. F: 134—135°; löslich in kohlensauren Alkalien (TIEMANN. MENDELSOHN, *B.* **10**, 396). — Wird durch Kochen mit Kalilauge in Methylalkohol und 5-Formyl-vanillinsäure gespalten (T., M.).

4.5-Dimethoxy-3-formyl-benzoesäure-methylester, 5-Formyl-veratrumsäure-methylester, Isoopiansäure-methylester $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CHO) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. bei 5-Formyl-veratrumsäure. — Nadeln (aus Wasser). F: 98—99°; wenig löslich in heißem Wasser; unlöslich in verd. Kalilauge (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* **10**, 397).

7. ***5.6-Dioxy-3¹-oxo-3-methyl-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-3-formyl-benzoesäure*** $C_8H_6O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H / HO / HO / —CHO

6-Oxy-5-methoxy-3-formyl-benzoesäure $C_9H_8O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chloroform und NaOH auf Guajacolcarbonsäure (S. 376) (Chem. Fabrik v. HEYDEN, D.R.P. 71162; *Frdl.* **3**, 899). — Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser und Äther. $FeCl_3$ färbt die äther. Lösung violett bis blau. — Spaltet sich beim Erhitzen in Vanillin und CO_2.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_5$.

1. ***α-Oxo-β-[2.5-dioxy-phenyl]-propionsäure, 2.5-Dioxy-phenylbrenztraubensäure, 2.5-Dioxy-α-oxo-hydrozimtsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-2.3-dioxo-benzopyrandihydrid (Syst. No. 2532) und 30%iger Natronlauge (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 386). — Krystalle. Löslich in Alkali mit blaugrüner Farbe, die bald schwarz wird (N., F.). Gibt in 50%igem Alkohol mit $FeCl_3$ rotviolette, bald grün werdende Färbung (N., F.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte (N., F.). Geht in angesäuerter wäßr. Lösung in 6-Oxy-2.3-dioxo-benzopyrandihydrid über (N., F.). — Geht im Organismus des Alkaptonurikers teilweise in Homogentisinsäure über (N., *Dtsch. Arch. f. klin. Med.* **95**, 249, 256).

$CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ / —OH / HO—

2. ***α-Oxo-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4-Dioxy-phenylbrenztraubensäure, 3.4-Dioxy-α-oxo-hydrozimtsäure*** $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ / —OH / OH

3.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure, Homoveratroyl-ameisensäure $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 2-Phenyl-4-veratral-oxazolon $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:C\langle{N=C \cdot C_6H_5 \atop CO-O}$ (Syst. No. 4300) mit 10%iger Natronlauge

[1]) Bezifferung der Veratrumsäure in diesem Handbuch s. S. 393.

(Kropp, Decker, *B.* **42**, 1186). — Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt nach vorheriger Sinterung bei ca. 187° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in viel heißem Wasser, wenig löslich in Chloroform, Benzol und Äther. — Mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° entsteht α-[Homoveratroyl-amino]-veratrylessigsäure-amid $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot OC\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1912).

α-Benzimino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure, α-Benzimino-3.4-dimethoxy-hydrozimtsäure bezw. **α-Benzamino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, α-Benzamino-3.4-dimethoxy-zimtsäure, Veratralhippursäure** $C_{18}H_{17}O_5N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Phenyl-4-veratral-oxazolon durch Kochen mit 2%iger Sodalösung (K., D., *B.* **42**, 1185). — Säulenförmige Krystalle. Schmilzt gegen 213° (korr.) nach vorherigem Gelbwerden unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol, viel schwerer in Essigester, schwer in Chloroform, Benzol und Wasser, fast unlöslich in Äther. — Bildet beim Erhitzen mit Acetanhydrid 2-Phenyl-4-veratral-oxazolon zurück.

α-Oximino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure, 3.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäureoxim $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 3.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure in 10%iger Natronlauge, versetzt mit einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda und läßt 3 Tage stehen (K., D., *B.* **42**, 1186). — Nadeln (aus 50 Tln. heißen Wassers). Schmilzt gegen 165° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Aceton und in Alkohol, besonders beim Erwärmen, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Äther.

α-Benzimino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure-methylester bezw. **α-Benzamino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure-methylester, Veratralhippursäuremethylester** $C_{19}H_{19}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 2-Phenyl-4-veratral-oxazolon mit Methylalkohol und versetzt mit trockner Soda (K., D., *B.* **42**, 1185). — Täfelchen (aus Methylalkohol). F: 147° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, namentlich in der Wärme. Die Lösungen werden durch Ligroin gefällt; schwer löslich in Äther und heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt Gasentwicklung und Gelbfärbung.

3. ***4.6-Dioxy-3¹-oxo-3-äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.6-Dioxy-3-acetyl-benzoesäure, 5-Acetyl-β-resorcylsäure***[1], ***4.6-Dioxy-acetophenon-carbonsäure-(3), Resacetophenon-carbonsäure-(5)***[2] $C_9H_8O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl.: Liebermann, Lindenbaum, *B.* **41**, 1610. — *B.* Aus Resacetophenondimethyläther-carbonsäure-(5) (s. u.) mit siedender Jodwasserstoffsäure (Lie., Lin., *B.* **41**, 1614). Man erhitzt das p-Brom-phenylhydrazon des Resacetophenon-carbonsäure-(5)-methylesters (Syst. No. 2068) mit HCl-haltigem Eisessig und reinigt das Produkt durch Überführung in das Calciumsalz (Lie., Lin., *B.* **40**, 3577, 3579). — Farblose Nadeln (aus Aceton). F: 256° (Zers.) (Lie., Lin., *B.* **40**, 3578). — Beim Erhitzen entsteht ein Sublimat von Resacetophenon (Lie., Lin., *B.* **40**, 3578). — $AgC_9H_7O_5$. Nädelchen. Schwer löslich (Lie., Lin., *B.* **41**, 1614).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, $CO\cdot CH_3$, OH)

4.6-Dimethoxy-3-acetyl-benzoesäure, Resacetophenondimethyläther-carbonsäure-(5) $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dimethyläther-β-resorcylsäure (S. 379) mit $AlCl_3$ und Acetylchlorid (Liebermann, Lindenbaum, *B.* **41**, 1614). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 231—233°. — Gibt mit siedender Jodwasserstoffsäure Resacetophenon-carbonsäure-(5).

4.6-Dioxy-3-acetyl-benzoesäure-methylester, Resacetophenon-carbonsäure-(5)-methylester $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen seines p-Bromphenylhydrazons (Syst. No. 2068) mit HCl-haltigem Eisessig (Liebermann, Lindenbaum, *B.* **40**, 3571, 3579). Durch Kochen des Silbersalzes der Reacetophenon-carbonsäure-(5) mit Methyljodid (Lie., Lin.). — Nadeln (aus Benzol oder Methylalkohol). F: 124—125°.

Hydrazon des Resacetophenon-carbonsäure-(5)-methylesters $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $(HO)_2C_6H_2[C(:N\cdot NH_2)\cdot CH_3]\cdot CO_2\cdot CH_3$. Existiert in zwei, wahrscheinlich stereoisomeren Formen; beide Formen gehen beim Stehen mit Eisessig oder beim Erhitzen für sich oder mit rauchender oder alkoh. Salzsäure oder mit Eisessig in dasselbe gelbe Azin (S. 1001) über (Liebermann, Lindenbaum, *B.* **41**, 1607, 1610).

a) Bei 138° schmelzende Form. *B.* Aus der Verbindung $C_{17}H_{18}O_8$ (Bd. III, S. 880, Zeile 12 v. u.), die aus der Äthylxanthophansäure bei der Einw. von Magnesiummethylat

[1]) Bezifferung der β-Resorcylsäure in diesem Handbuch s. S. 377.

[2]) Bezifferung des Resacetophenons in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 266.

entsteht, und Hydrazin in Methylalkohol (LIE., LIN., *B.* **41**, 1607, 1615). — Weiße Nädelchen. F: 138°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Solvenzien, sehr leicht in Eisessig unter Übergang in das Azin $C_{20}H_{20}O_8N_2$ (s. u.); leicht löslich in Alkalien, löslich in warmen verd. Säuren. — Geht bei 150—160° unter Aufschäumen in das Azin über. Gibt mit heißer rauchender oder alkoh. Salzsäure das Azin.

h) Bei 170° in das Azin übergehende Form. *B.* Aus Resacetophenon-carbonsäure-(5)-methylester mit Hydrazin in siedendem Methylalkohol (LIE., LIN., *B.* **41**, 1617). — Schwach grünlichgelb. In warmen Methylalkohol viel leichter, in Eisessig schwerer löslich als die isomere Verbindung. — Geht gegen 170°, ohne völlig zu schmelzen, in das Azin $C_{20}H_{20}O_8N_2$ (s. u.) über.

Methyl-[4.6-dioxy-3-carbomethoxy-phenyl]-ketazin, symm. Dimethyl-bis-[4.6-dioxy-3-carbomethoxy-phenyl]-azimethylen, Azin des Resacetophenon-carbonsäure-(5)-methylesters $C_{20}H_{20}O_8N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus beiden Formen des Hydrazons des Resacetophenon-carbonsäure-(5)-methylesters beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **41**, 1607, 1615). — Tief citronengelb. F: 327°. Unlöslich in den gebräuchlichen Solvenzien, außer Nitrobenzol. Löslich in kalten verd. Alkalien, daraus durch Säuren wieder fällbar. — Gibt mit siedenden verd. Alkalien Resacetophenon, $CH_3\cdot OH$ und Hydrazin.

4.6-Dioxy-3-acetyl-benzoesäure-äthylester, Resacetophenon-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{11}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Farblose Nädelchen. F: 94° (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **41**, 1615). — Beim Erwärmen mit α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 878) und etwas Natriumäthylat in absol. Alkohol entsteht neben anderen Produkten der Ester $C_{16}H_{14}O_7$ (s. u.) (LIE., LIN., *B.* **42**, 1395).

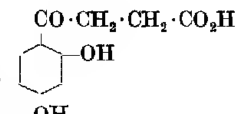
Ester $C_{16}H_{14}O_7$. *B.* Aus Resacetophenon-carbonsäure-(5)-äthylester und α-[Äthoxymethylen]-acetessigsäure-äthylester mit Natriumäthylat in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **42**, 1395). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 163—165°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig usw. Hellgelb löslich in konz. Schwefelsäure, intensiv gelb in Alkalien, auch in Soda. — Gibt beim Kochen mit sehr verd. Kalilauge die Säure $C_{14}H_{10}O_7$ (?) (s. u.).

Säure $C_{14}H_{10}O_7$ (?). *B.* Aus dem Ester $C_{16}H_{14}O_7$ (s. o.) mit siedender 0,4%iger Kalilauge (LIE., LIN., *B.* **42**, 1395). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 201—203° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Ligroin, Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — $Cu(C_{14}H_9O_7)_2$. Grüner feinkrystallinischer Niederschlag. — Silbersalz. Schwach gelblich. — Calciumsalz. Schwachgelbe Nädelchen. — $Ba(C_{14}H_9O_7)_2$. Hellgelbe Nadeln. — Cadmiumsalz. Schwach gelbe Nädelchen. — Bleisalz. Gelb, krystallinisch.

4.6-Diäthoxy-3-acetyl-benzoesäure-äthylester, Resacetophenondiäthyläther-carbonsäure-(5)-äthylester $C_{15}H_{20}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *Darst.* Man behandelt Diäthyläther-β-resorcylsäure mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ und äthyliert das resultierende Gemisch von Resacetophenondiäthyläther-carbonsäure-(5) und Resacetophenonmonoäthyläther-carbonsäure-(5) mit C_2H_5I und Ag_2O (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **42**, 1398). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 95—97°. Leicht löslich in organischen Mitteln, etwas schwerer in Ligroin. Unlöslich in Wasser und verd. Alkali. — Gibt mit Essigester und Natrium 4.6-Diäthoxy-benzoylaceton-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 1455), mit Ameisensäureester und Natrium 4.6-Diäthoxy-ω-formyl-acetophenon-carbonsäure-(3)-äthylester.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_5$.

1. *γ-Oxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-Oxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-buttersäure, β-[2.4-Dioxy-benzoyl]-propionsäure* $C_{10}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.



β-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-propionsäure $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man schmilzt 15 g Resorcindimethyläther mit 10 g Bernsteinsäureanhydrid zusammen, gibt zweimal 10 g Aluminiumchlorid hinzu, erhitzt 3 Stdn. auf dem Wasserbade und zersetzt mit wäßr. verd. Salzsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 508). Aus Anhydrobrasilsäure (Syst. No. 2827) durch Kochen mit Barytwasser (P., *Soc.* **81**, 231). — Nadeln (aus Wasser). F: 155—156° (P.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (P.). Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv violett (P.). — $BaC_{11}H_{10}O_5 + H_2O$. Sternförmig gruppierte Krystalle (P.).

β-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 8,4 g Resorcindimethyläther in 17 g Nitrobenzol und 35 g Schwefelkohlenstoff, fügt 10 g Bernsteinsäure-äthylester-chlorid und 8 g Aluminiumchlorid hinzu, läßt die

Mischung einige Stunden stehen und erwärmt dann einige Minuten auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* **81**, 234). Man fügt abwechselnd in kleinen Mengen 20 g Bernsteinsäureanhydrid und 25 g Aluminiumchlorid zu der Lösung von 30 g Resorcindimethyläther in 200 g CS_2, kocht 3 Stdn. und zersetzt das Produkt mit Eis (P., ROBINSON, *Soc.* **93**, 506). Aus β-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester durch Erhitzen mit Natriummethylat und Methyljodid im Einschlußrohr (P., *Soc.* **81**, 233). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 146—148° (nach geringem vorherigem Erweichen) (P.). Erhitzt man kurze Zeit um wenige Grade höher, so färbt sich die Verbindung tiefviolett (P.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol (P.).

β-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht β-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-propionsäure 2 Stdn. mit 20 Tln. Methylalkohol, der 20% Schwefelsäure enthält (PERKIN, *Soc.* **81**, 233; P., ROBINSON, *Soc.* **93**, 509). — Farblose Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 87° (P., R.). Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ intensive Violettfärbung (P.; P., R.). — Kondensiert sich in Gegenwart von Natrium mit Ameisensäureäthylester zu einem Produkt, das bei der Hydrolyse Anhydrobrasilsäure (Syst. No. 2827) liefert (P., R.).

β-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure-methylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 5 g β-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-propionsäure mit 50 ccm Methylalkohol und 5 ccm Schwefelsäure 2 Stunden (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 507). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 58°. — Kondensiert sich mit Oxalester in Gegenwart von Natrium zur Verbindung $\begin{matrix}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C = C\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ O\cdot CO\cdot CH_2\end{matrix}$ (?) (Syst. No. 2626).

2. ***a*-Oxy-γ-oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-propan-*a*-carbonsäure, *a*-Oxy-γ-oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-buttersäure, β-[4-Oxy-benzoyl]-milchsäure, 4-Oxy-phenacylglykolsäure** $C_{10}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

4-Methoxy-phenacylglykolsäure-ureid, β-Anisoyl-milchsäure-ureid („p-Methoxy-phenacyl-isohydantoinsäure") $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-phenacyltartronsäure-monoureid (S. 1039) mit Aceton (KÜHLING, SCHNEIDER, *B.* **42**. 1292). — Krystalle (aus Aceton). Fast unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, ziemlich schwer löslich in Aceton, kaltem Alkohol und kaltem Wasser.

4-Äthoxy-phenacylglykolsäure-ureid („p-Äthoxy-phenacyl-isohydantoinsäure") $C_{13}H_{16}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (K., SCH., *B.* **42**, 1294). — Säulenförmige Prismen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 162—163°. Fast unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, schwer löslich in Aceton, löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

3. ***β*-Oxo-*a*-[2.5-dioxy-phenyl]-propan-*a*-carbonsäure, *β*-Oxo-*a*-[2.5-dioxy-phenyl]-buttersäure, *a*-[2.5-Dioxy-phenyl]-acetessigsäure** $C_{10}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H$ (am Benzolring mit OH und HO)

***a*-[3.4.6-Trichlor-2.5-dioxy-phenyl]-acetessigsäure-äthylester** $C_{12}H_{11}O_5Cl_3 = (HO)_2C_6Cl_3\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nach GRAEBE (*A.* **283**, 246) vielleicht β-[3.4.6-Trichlor-2.5-dioxy-phenoxy]-crotonsäure-äthylester, Trichlor-oxyhydrochinon-O²-crotonsäure-äthylester $(HO)_2C_6Cl_3\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — *B.* Bei abwechselndem Versetzen einer alkoh. Lösung von Trichlorchinon-α-acetessigester (S. 860) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (IKUTA, *J. pr.* [2] **45**, 66). — Rhomboeder (aus Benzol). F: 132° (I.). Schwer löslich in Alkohol usw. (I.). Geht durch Kochen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure in Trichlor-oxy-2-methyl-cumaron-carbonsäure-(3)-äthylester $HO\cdot C_6Cl_3\begin{matrix}\diagup C\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ \diagdown O\cdot C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 2614) über (I.).

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_5$.

1. ***a*-Oxysantoninsäure** $C_{15}H_{20}O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LO MONACO, *G.* **27** II, 93. — *B.* Das Lacton α-Oxysantonin $C_{15}H_{18}O_4$ (Syst. No. 2532) findet sich im Harn von mit Fleisch gefütterten Hunden bei täglicher Verabreichung von 1—2 g Santonin (Syst. No. 2479); man führt es durch Kochen mit verd. Alkalien in die Säure über (JAFFÉ, *H.* **22**, 541, 544). — Krystallinisch (aus Äther). Leicht löslich in Wasser (J.). Optisches Drehungsvermögen der Alkalisalze:

(Strukturformel: $HO\cdot HC$, $C(CH_3)$, CH_2, $CH\cdot OH$; OC, $C(CH_3)$, CH_2, $CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (?))

J. — Sehr unbeständig (J.). Schon beim Stehen der wäßr. Lösung scheidet sich α-Oxysantonin aus (J.). Die Salze sind amorph und meistens leicht löslich in Wasser (J.). — $Ba(C_{15}H_{19}O_5)_2$ (bei 105—110° getrocknet). Weißes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (J.).

2. ***Oxyparasantonsäure*** $C_{15}H_{20}O_5$ und Derivate s. S. 808.

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_5$.

1. ***α.γ-Dioxo-γ-[2-oxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxo-γ-[2-oxy-phenyl]-buttersäure, 2-Oxy-benzoylbrenztraubensäure, Salicoylbrenztraubensäure*** $C_{10}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 0,5 g Natrium in eine Lösung von 2 g 2-Oxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 85) in 5 g Oxalsäurediäthylester und Zerlegen des Produktes mit Essigsäure (HEYWANG, v. KOSTANECKI, *B.* **35**, 2888). — Wird von siedender alkoh. Salzsäure in Chromon-carbonsäure-(2) $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\ O-C\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2619) übergeführt.

2. ***Derivat einer Oxy-methyl-formyl-phenylglyoxylsäure*** $C_{10}H_8O_5 = OHC\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$ ***oder einer Oxy-methyl-glyoxyl-benzoesäure*** $C_{10}H_8O_5 = OHC\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO_2H$.

Dibromderivat, „α-Oxybromcarmin" $C_{10}H_6O_5Br_2$ = [Benzolring mit CH_3, Br, HO, Br, CHO, $CO\cdot CO_2H$] oder [Benzolring mit CH_3, Br, HO, Br, $CO\cdot CO_2H$, CHO] oder [Benzolring mit CH_3, Br, HO, Br, CO_2H, $CO\cdot CHO$] oder [Benzolring mit CH_3, Br, HO, Br, $CO\cdot CHO$, CO_2H]. *B.* Durch kurzes Kochen von α-Bromcarmin (Bd. VIII, S. 297) mit starker Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (WILL, LEYMANN, *B.* **18**, 3183). — Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 207—208°. — Liefert mit alkal. Permanganatlösung die Säure $C_9H_6O_4Br_2$ (S. 958) und das Anhydrid der 4.6-Dibrom-5-oxy-3-methyl-phthalsäure (Syst. No. 2532).

Methyläther des „α-Oxybromcarmins" $C_{11}H_8O_5Br_2$. *B.* Man kocht den Methylester des „α-Oxybromcarmins" (s. u.) mit Methyljodid und Kali in Methylalkohol und verseift das alkaliunlösliche Reaktionsprodukt durch Kochen mit überschüssigem alkoh. Kali (W., L., *B.* **18**, 3184). — Krystallflocken. F: 185°. Unlöslich in Wasser, äußerst löslich in Alkohol. Löslich in Alkalien.

Methylester des „α-Oxybromcarmins" $C_{11}H_8O_5Br_2$. *B.* Durch Behandeln von „α-Oxybromcarmin" mit Methylalkohol und HCl (W., L., *B.* **18**, 3183). — Krystalle. F: 192°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Sehr leicht löslich in Ätzalkalien, unlöslich in $NaHCO_3$.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_5$.

1. ***γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-butylen-β-carbonsäure, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-α-acetyl-acrylsäure, α-[3.4-Dioxy-benzal]-acetessigsäure, 3.4-Dioxy-α-acetyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. [Benzolring mit $CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$, OH, OH]

α-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-acetessigsäure-äthylester, α-Vanillal-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 20 g Vanillin und 18 g Acetessigester in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (oder von Diäthylamin) bei 70° (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4476). — Weiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Kälte, viel leichter in der Wärme, schwer löslich in warmem Ligroin und warmem Wasser, unlöslich in Äther. Löslich in Alkalien. Färbt sich beim Liegen gelb. — Gibt beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin auf 80° 3-Methyl-4-vanillal-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4300).

2. ***a.γ-Dioxo-a-[4-oxy-phenyl]-butan-β-carbonsäure, Acetyl-[4-oxy-benzoyl]-essigsäure, a-[4-Oxy-benzoyl]-acetessigsäure*** $C_{11}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester der Methyläthersäure, α-Anisoyl-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zugabe von Anisoylchlorid zu Acetessigester und Natrium in Alkohol (SCHOONJANS, *C.* **1897** II, 616). — Ölige farblose Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. — Beim Schütteln mit dem doppelten Gewicht 10%igen Ammoniaks entsteht zuerst ein NH_3-Derivat als gelber Niederschlag; dieser löst sich unter Erwärmen, und es scheidet sich Anisoylessigester (S. 954) als Öl ab. — $Cu(C_{14}H_{15}O_5)_2$. Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Chloroform). Leicht löslich in Chloroform.

3. ***5.6-Dioxy-2³-oxo-2-butenyl-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-2-[γ-oxo-butenyl]-benzoesäure, 3.4-Dioxy-benzalaceton-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H
HO—⟨benzene ring⟩—$CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$
HO—

5.6-Dimethoxy-2-[γ-oxo-butenyl]-benzoesäure-methylester, 3.4-Dimethoxy-benzalaceton-carbonsäure-(2)-methylester („Mekonindimethylketonmethylester") $C_{14}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, das aus Acetonylmekonin („Mekonindimethylketon") $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>O$ ($CH-CH_2\cdot CO\cdot CH_3$) (Syst. No. 2553) durch Kochen der alkoh. Lösung mit Pottasche entsteht, durch Methylalkohol und Methyljodid (FULDA, *M.* **20**, 710). — Gelbe Nadeln. F: 72—73°.

4. ***1.5-Dioxy-3-oxo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(1), 3.6-Dioxy-4-methyl-hydrindon-(1)-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

HO—⟨benzene ring⟩—CO—$>CH_2$
—$C(OH)(CO_2H)$—
CH_3

2.2.4.6-Tetrabrom-1.5-dioxy-3-oxo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(1) $C_{11}H_6O_5Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 1 Mol.-Gew. β-Bromcarmin (Bd. VIII, S. 414) (1 Tl.) mit 2 Mol.-Gew. Soda und 100 Tln. Wasser, kühlt auf 0° ab und fügt allmählich eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom hinzu; man säuert an und filtriert von unverändertem β-Bromcarmin rasch ab; aus dem Filtrat scheidet sich die Säure in wasserhaltigen Krystallen ab; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Äther (v. MILLER, ROHDE, *B.* **26**, 2653, 2667) — Nädelchen mit 3 Mol. Wasser (aus Wasser), die, rasch erhitzt, bei 106° schmelzen; krystallisiert aus Äther + Ligroin in ätherhaltigen kleinen Blättchen, die gegen 145° schmelzen; die wasser- und ätherfreie Säure schmilzt gegen 213—216°. — Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Wird durch Brom oder CrO_3 + Essigsäure in α-Bromcarmin (Bd. VIII, S. 297) übergeführt.

Br
HO—⟨benzene ring⟩—CO—$>CBr_2$
Br—⟨ ⟩—$C(OH)(CO_2H)$—
CH_3

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_5$.

1. ***β-Oxy-a-phenyl-β.β-diacetyl-propionsäure, a-Phenyl-β.β-diacetyl-hydracrylsäure*** $C_{13}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot CO)_2C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

β-Oxy-α-[4-nitro-phenyl]-β.β-diacetyl-propionsäure-nitril, α-[4-Nitro-phenyl]-β.β-diacetyl-hydracrylsäure-nitril $C_{13}H_{12}O_5N_2 = (CH_3\cdot CO)_2C(OH)\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus Triketopentan (Bd. I, S. 806) und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) in Gegenwart von Piperidin in der Kälte (SACHS, WOLFF, *B.* **36**, 3229). — Blättchen (aus Benzol und Aceton). F: 161—162°. Leicht löslich in Aceton, weniger in Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Alkali und mit Ammoniak Violettfärbung.

2. ***5.6-Dioxy-2³-oxo-2-[2⁴-metho-penten-(2¹)-yl]-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-2-[γ-oxo-δ-methyl-a-pentenyl]-benzoesäure*** $C_{13}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H
HO—⟨benzene ring⟩—$CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$
HO—

5.6-Dimethoxy-2-[γ-oximino-δ-methyl-α-pentenyl]-benzoesäure („Mekoninmethylisopropylketoxim vom Schmelzpunkt 223°") $C_{15}H_{19}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [β-Oxo-isoamyl]-mekonin („Mekoninmethylisopropylketon") $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>O$ ($CH-CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$) (Syst. No. 2553) und Hydroxylamin in Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (LUKSCH, *M.* **25**, 1059). Aus [β-Oximino-isoamyl]-

mekonin („Mekoninmethylisopropylketoxim vom Schmelzpunkt 110°", Syst. No. 2553) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder bei längerem Erwärmen auf 100° (L.). — Farblose Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 223°. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als das Oxim vom Schmelzpunkt 110°; in der Wärme löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Benzol. Löst sich in kalten Alkalien sofort, in Alkalicarbonaten bei längerem Schütteln.

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. 2-Oxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2), β-Oxy-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäure $C_{10}H_6O_5$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$$

Äthylester $C_{12}H_{10}O_5 = C_9H_4(OH)(:O)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von β-Chlor-α.γ-diketo-hydrinden-β-carbonsäure-äthylester (S. 823) mit der berechneten Menge n/4-Natronlauge (FLATOW, *B.* **34**, 2149). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. In Alkalien mit bald verschwindender gelber Farbe löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung intensiv violett.

2. 5-Oxy-1.3-dioxo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(4), 5-Oxy-1.3-diketo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(4), Carminoncarbonsäure (vgl. LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2154) $C_{11}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

$$HO \cdot C_6H(CO_2H)(CH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2$$

5-Methoxy-1.3-dioxo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(4)-methylester, 5-Methoxy-1.3-diketo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(4)-methylester, Carminonmethyläthercarbonsäuremethylester $C_{13}H_{12}O_5 = CH_3 \cdot C_9H_3(O \cdot CH_3)(:O)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Stehenlassen einer äther. Lösung von Carminonmethylätherdicarbonsäuredimethylester (S. 1041) über verd. Schwefelsäure (LANDAU, *B.* **33**, 2449). — Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei längerem Erhitzen auf 100°; schmilzt bei 160—161° unter Zersetzung. Leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, weniger in Ligroin und siedendem Wasser. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

2.2-Dibrom-5-methoxy-1.3-dioxo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(4)-methylester, 2.2-Dibrom-5-methoxy-1.3-diketo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(4)-methylester, Dibromcarminonmethyläthercarbonsäuremethylester $C_{13}H_{10}O_5Br_2 = (CH_3 \cdot O)(CH_3)(CH_3 \cdot O_2C)C_6H<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CBr_2$. *B.* Durch 5—10 Minuten langes Kochen von Bromcarminonmethylätherdicarbonsäuredimethylester (S. 1041) mit überschüssigem Brom in 50%iger Essigsäure (LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2160). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 141—143°. Scheidet aus alkoh.-essigsaurer NaI-Lösung Jod ab unter Bildung einer bromfreien, in Alkalien mit roter Farbe löslichen Verbindung.

3. 2-[4-Oxy-phenyl]-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1), [4-Oxy-phenyl]-dihydroresorcylsäure

$$C_{13}H_{12}O_5 = HO-C_6H_4-HC<\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CO\\CH_2\text{———————}CO\end{matrix}>CH_2.$$

2-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester, [4-Methoxy-phenyl]-dihydroresorcylsäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_6(:O)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 35 g Anisalaceton (Bd. VIII, S. 131), 4,5 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol, und 35 g Malonsäureester (VORLÄNDER, *A.* **294**, 295). Bei 6-stdg. Kochen von 20 g Methyläther-p-cumarsäure-äthylester (S. 299) mit 14 g Acetessigester und 2,3 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol (V.). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 160°.

4. 1-Methyl-3-phenyl-2 oder 4-äthylon-cyclohexanol-(1)-on-5-carbonsäure-(4 oder 2) $C_{16}H_{18}O_5 =$

$$(HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CH_2\text{——————————}CO\\CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CO_2H \text{ oder}$$

$$(HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CH_2\text{——————————}CO\\CH(CO_2H)\cdot CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Äthylester $C_{18}H_{22}O_5 = C_{15}H_{17}O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu die Bemerkung bei β-Phenyl-α.γ.γ-triacetyl-buttersäure-äthylester (S. 875).

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_6O_5$.

1. ***x-Oxy-5.6- oder 5.8-dioxo-naphthalin-dihydrid-(5.6 oder 5.8)-carbonsäure-(1), x-Oxy-5.6- oder 5.8-diketo-5.6- oder 5.8-dihydro-naphthoesäure-(1), x-Oxy-naphthochinon-(1.2 oder 1.4)-carbonsäure-(5)*** $C_{11}H_6O_5$ = $(HO)(O:)_2C_{10}H_4 \cdot CO_2H$.

x-Chlor-x-oxy-naphthochinon-(1.2 oder 1.4)-carbonsäure-(5) $C_{11}H_5O_5Cl$ = $(HO)(O:)_2C_{10}H_3Cl \cdot CO_2H$. *B.* Aus x.x-Dichlor-naphthochinon-(1.2 oder 1.4)-carbonsäure-(5) (S. 828) durch Lösen in Ammoniak oder durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 250). — Gelbrote Nadeln. Schmilzt unter Aufblähen bei 246°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $NH_4C_{11}H_4O_5Cl$. Rote Nadeln, die gegen 286° schmelzen. — $(NH_4)_2C_{11}H_3O_5Cl$. Zinnoberrote Nadeln.

2. ***7-Oxy-5.8-dioxo-naphthalin-dihydrid-(5.8)-carbonsäure-(2), 7-Oxy-5.8-diketo-5.8-dihydro-naphthoesäure-(2), 3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6)*** $C_{11}H_6O_5$, s. nebenst. Formel bezw. desmotrope Formen.

2-Chlor-8-brom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) $C_{11}H_4O_5ClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 6.6-Dichlor-4-brom-5.7.8-triketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (S. 875) mit $SnCl_2$ + heißem Eisessig, versetzt mit konz. Salzsäure, löst den entstandenen Niederschlag in verd. Natronlauge und läßt an der Luft stehen (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 141, 158). Durch vorsichtiges Erhitzen einer Lösung von 5.6-Dichlor-4.6-dibrom-7.8-diketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (S. 824) in heißem Eisessig mit dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure (Z., F.). — Krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. Eisessig. Schmilzt oberhalb 290°. — Chlor, in die Chloroformlösung eingeleitet, liefert 6.6-Dichlor-4-brom-5.7.8-triketo-5.6.7.8-tetrahydronaphthoesäure-(2).

2.8-Dibrom-3-oxy-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(6) $C_{11}H_4O_5Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben dem Lacton der α-Brom-β-oxy-β-[6-brom-2.4-dicarboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2621) aus 10 g 3.5-Dibrom-naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(7) (S. 829), suspendiert in 300 ccm Wasser, und 100 ccm 10%iger Natronlauge unter Luftzutritt (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 137). Beim Eintragen von Natronlauge bis zur Lösung in, mit 10 Tln. Wasser übergossene, 4.6-Dibrom-7.8-dioxy-naphthoesäure-(2) (S. 444) unter Luftzutritt (Z., F.). — Krystallisiert aus heißem Eisessig mit 1 Mol. Eisessig in kleinen Nadeln. Schmilzt gegen 281° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Natriumacetat unter Dunkelrotfärbung. — $KMnO_4$ erzeugt 6-Brom-trimellitsäure (Bd. IX, S. 978). Mit Chlor + Eisessig entsteht 6.6-Dichlor-4-brom-5.7.8-triketo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (S. 875). Mit o-Phenylendiamin entsteht Dibromnaphtheurhodolcarbonsäure (Syst. No. 3690).

2. [3-Oxy-1.4-dioxo-1.4-dihydro-naphthyl-(2)]-essigsäure, 3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2) $C_{12}H_8O_5$, s. nebenstehende Formel.

B. Durch Schütteln von 3-Brom (oder 3-Chlor)-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (S. 909) mit 10%iger Alkalilauge, Fällen nach 12-stdg. Stehen mit Alkohol und Zerlegen des ausgeschiedenen gelbroten Kaliumsalzes mit 15%iger Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* **33**, 572). Durch Autoxydation des Anthragallols (Bd. VIII, S. 505) in alkal. Lösung (BAMBERGER, PRAETORIUS, *M.* **22**, 587; **23**, 688). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser), gelbe Platten (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BECKE, *M.* **23**, 693; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 418). F: 206—207° (L.). Löslich in kalten verd. Alkalien und Bicarbonaten mit rotgelber Farbe (L.). Absorptionsspektrum der Lösung des Kaliumsalzes: EDER, *M.* **23**, 694. — $Na_2C_{12}H_6O_5$ (L.). — $Ag_2C_{12}H_6O_5$. Violettrot (B., P., *M.* **22**, 588; **23**, 692). — $PbC_{12}H_6O_5$. Ziegelrotes krystallinisches Pulver (L.; B., P., *M.* **23**, 692). — Äthylaminsalz $2C_2H_7N + C_{12}H_8O_5$. Roter krystallinischer Niederschlag; sehr leicht löslich in Wasser (L.).

Methylester $C_{13}H_{10}O_5$ = $(HO)(O:)_2C_{10}H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2) mit Methylalkohol und HCl (LIEBERMANN, *B.* **33**, 573; BAMBERGER, PRAETORIUS, *M.* **22**, 589) oder mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge (B., P.). — Hellgelbliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 144—145° (L.), 144° (B., P., *M.* **23**, 691). — $Pb(C_{13}H_9O_5)_2$ (L.).

3. **β-Oxo-α-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-propan-α-carbonsäure, β-Oxo-α-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-buttersäure, α-[1.4-Dioxy-naphthyl-(2)]-acetessigsäure** $C_{14}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

OH / CH(CO·CH₃)·CO₂H / OH

α-[3-Brom-1.4-dioxy-naphthyl-(2)]-acetessigsäure-äthylester $C_{16}H_{15}O_5Br = (HO)_2C_{10}H_4Br\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-[α-acetessigsäure]-(2)-äthylester (S. 879) mit Zinkstaub in Eisessig (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1552). — Nadeln. F: 125° (Zers.).

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_5$.

1. ***3.4- oder 5.6-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5.6- oder 3.4-Dioxy-2-benzoyl-benzoesäure, 3.4- oder 5.6-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H$.

6-Oxy-5-methoxy- oder 3-Oxy-4-methoxy-2-benzoyl-benzoesäure, 3-Oxy-4-methoxy- oder 6-Oxy-5-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Behandeln einer warmgesättigten Lösung von Hemipinsäureanhydrid (Syst. No. 2553) in reinem Benzol mit $AlCl_3$ (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 1427). — Lange flache Nadeln mit 1 H_2O (aus schwachem Alkohol). F: 86—87°. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° scheint Alizarin-2-methyläther (Bd. VIII, S. 444) zu entstehen.

HO₂C OH / —CO— / O·CH₃ oder HO₂C / —CO— / HO O·CH₃

2. ***2'.4'-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.4'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HELLER, *B.* **28**, 312. — *B.* Entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. Resorcin aus Fluorescein beim Erhitzen mit der 3-fachen Menge Natron, bis die Masse bräunlich gelb wird (BAEYER, *A.* **183**, 23). Neben anderen Produkten beim Schmelzen von Fluoresceinchlorid (Syst. No. 2751) mit NaOH (R. MEYER, CONZETTI, *B.* **30**, 970). — Große, stark gestreifte, gelbliche Krystalle mit 1 H_2O (aus wäßr. Alkohol); verliert das Krystallwasser im Vakuum nicht (B.). F: 200° (B.). Schwer löslich in heißem Wasser, äußerst leicht in Äther und Alkohol (B.). — Geht beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt, oder mit Resorcin in Fluorescein über (B.). Vereinigt sich mit dialkylierten m-Amino-phenolen zu Farbstoffen der Form $C_6H_4\cdot C<^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(NR_2)}>O$ (mit OC—O Brücke) (Rhodole, Syst. No. 2934) (BAYER & Co., D. R. P. 54085; *Frdl.* **2**, 84; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 54684; *Frdl.* **2**, 86).

OH HO₂C / HO— —CO—

2-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Oxy-4'-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 12 g Phthalsäureanhydrid mit 24 g Resorcindimethyläther und 16 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbade und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit kaltem Wasser (QUENDA, *G.* **20**, 128). Beim Erhitzen von 2-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 510). — Schuppen. F: 164—165° (QU.). Schwer löslich in kaltem Toluol (QU.). Gibt mit $FeCl_3$ Purpurfärbung (P., R.). — Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam und Ansäuern der Lösung in 3-[2-Oxy-4-methoxy-phenyl]-phthalid überführen (P., R.). — $AgC_{15}H_{11}O_5$. Niederschlag (QU.). — $Ba(C_{15}H_{11}O_5)_2$. Warzen (QU.).

2-[2.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 15 g Phthalsäureanhydrid und 20 g Resorcindimethyläther in 100 g CS_2 mit 20 g Aluminiumchlorid 4 Stdn. und zersetzt das Produkt mit Eis (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 510). — Farblose Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 164°. — Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht 2-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure.

2-[2.4-Diäthoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.4'-Diäthoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{18}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid, Resorcindiäthyläther und $AlCl_3$ sowie durch Äthylierung der 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure (GRAEBE, *B.* **28**, 29). — F: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-[2-Methoxy-4-(carboxy-methoxy)-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Methoxy-4'-[carboxy-methoxy]-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{14}O_7 = (HO_2C\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht das Gemisch von 50 g 3-Methoxy-phenoxyessigsäure-äthylester (Bd. VI, S. 817), 40 g Phthalsäureanhydrid, 100 g CS_2 und 50 g $AlCl_3$ 4 Stdn. auf dem Wasserbad, zersetzt das Produkt mit Eis und verd. Salzsäure, kocht nach dem Abtreiben des CS_2 mit konz. Kalilauge und säuert die alkal. Lösung an (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 512). — Farblose Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 144—146°. — Löst sich in H_2SO_4 mit Orangefarbe.

2-[3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 3'.5'-Dibrom-2'.4'-dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_8O_5Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HELLER, *B.* **28**, 312. — *B.* Entsteht neben Dibromresorcin beim Erhitzen von Eosinkalium (Syst. No. 2835) mit 50%iger Natronlauge auf 140° (BAEYER, *A.* **183**, 56; R. MEYER, H. MEYER, *B.* **29**, 2624; vgl. auch HELLER, *B.* **28**, 316). Beim Bromieren von 2-[2.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure in eisessigsaurer Lösung (HELLER, *B.* **28**, 315). — Krystalle (aus Eisessig). F: 224° (H., *B.* **28**, 315; R. M., H. M.). In Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich (B.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 230—240°, glatter unter Zusatz von Zinkchlorid, in Phthalsäureanhydrid und Eosin (R. M., *B.* **28**, 1576; R. M., H. M.). Durch Einw. von Natriumamalgam erhält man ein bromfreies Reduktionsprodukt (B.). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure 2.4-Dibrom-purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 449) (H., *B.* **28**, 315). Gibt mit Resorcin bei 170° in Gegenwart von Zinkchlorid Dibromfluorescein (Syst. No. 2835) (H., *B.* **42**, 2189).

3. ***2'.5'-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2.5-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.5'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

OH HO_2C —CO— HO

2-[2.5-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.5'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Hydrochinondimethyläther, gelöst in CS_2, mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 117). — Dicke Nadeln. F: 162°. — Geht mit konz. Schwefelsäure in Chinizarindimethyläther (Bd. VIII, S. 452) über.

4. ***3'.4'-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[3.4-Dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 2-Protocatechuyl-benzoesäure, 3'.4'-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel.

HO HO_2C HO— —CO—

2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2-Veratroyl-benzoesäure, 3'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 100 g Veratrol in 750 ccm CS_2 mit 120 g Phthalsäureanhydrid und 110 g $AlCl_3$ (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 118; *A.* **342**, 96). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 233°. Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Hystazarindimethyläther (Bd. VIII, S. 462). — Reagiert nicht mit Hydroxylamin. Mit Phenylhydrazin entsteht 4-Oxo-3-phenyl-1-[3.4-dimethoxy-phenyl]-phthalazin-dihydrid-(3.4) (Syst. No. 3636). — $NH_4C_{16}H_{13}O_5$. Weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_{16}H_{13}O_5$. Weiße Krystalle.

5. ***α.γ-Dioxo-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-propan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxo-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-buttersäure, [1-Oxy-naphthoyl-(2)]-brenztraubensäure*** $C_{14}H_{10}O_5 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{16}H_{14}O_5 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 0,8 g Natrium in eine lauwarme Lösung von 3 g 2-Aceto-naphthol-(1) in 6 g Oxalester und Zerlegen des sich abscheidenden Natriumsalzes mit Essigsäure (v. KOSTANECKI, FROEMSDORFF, *B.* **35**, 860). — Gelbliche Tafeln (aus Essigester). F: 114—115°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schmutzigrot. — Geht durch Kochen der alkoh. Lösung mit konz. Salzsäure in 7.8-Benzo-chromon-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2619) über.

CO CH O $C\cdot CO_2H$

6. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[acetyl-carboxy-methid]-(4)*** bezw. ***β-Oxo-α-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-buttersäure, 4-[Acetyl-carboxy-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-[α-acetessigsäure]-(4)*** $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C[:C(CO_2H)(CO\cdot CH_3)]\cdot CH \\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C[CH(CO_2H)(CO\cdot CH_3)]:CH \\ CO\text{———————}CO\end{smallmatrix}$.

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[acetyl-carbäthoxy-methid]-(4) bezw. **3-Chlor-4-[acetyl-carbäthoxy-methyl]-naphthochinon-(1.2), 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-[α-acetessigsäure]-(4)-äthylester** $C_{16}H_{13}O_5Cl$ = $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)(CO\cdot CH_3)]\cdot CCl \\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)(CO\cdot CH_3)]:CCl \\ CO\text{———————}CO\end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3687. — *B.* Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) und Natriumacetessigester in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2415). — Rote Nädelchen (aus Eisessig). F: 175°. Die alkal. Lösung ist grün.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_5$.

1. ***4.6'- oder 5.6'-Dioxy-α-oxo-3'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5 oder 4-Oxy-2-[6-oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4.6'- oder 5.6'-Dioxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_5$, s. obenstehende Formeln. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 4-Oxy-phthalsäure, p-Kresol und Borsäure auf 180° (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1639). — Weißes Pulver (aus Methylalkohol). F: 234°. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure dunkelrot (Bildung von 4.6- oder 4.7-Dioxy-1-methyl-anthrachinon, Bd. VIII, S. 469).

5 oder **4-Methoxy-2-[6-methoxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4.6'- oder 5.6'-Dimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)** $C_{17}H_{16}O_5 = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid und 4-Methoxy-1-methyl-benzol beim Erhitzen mit $AlCl_3$ in CS_2 (B., G., W., *Soc.* **91**, 1634). — Krystalle (aus Wasser). F: 157,5°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° entsteht das 6 oder 7-Oxy-4-methoxy-1-methyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 469); fügt man jedoch zur kalten schwefelsauren, etwas Borsäure enthaltenden Lösung rauchende Schwefelsäure, so daß die Temperatur 40° nicht übersteigt, so entsteht das entsprechende Dimethoxymethylanthrachinon (Bd. VIII, S. 469).

2. ***4.2'-oder 5.2'-Dioxy-α-oxo-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5 oder 4-Oxy-2-[2-oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4.2' oder 5.2'-Dioxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 30 g 4-Oxy-phthalsäure und 30 g m-Kresol mit 60 g Borsäure auf 180° (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1638). — Tafeln (aus Eisessig). F: 228—229°. Schwer löslich in Wasser. Löst sich beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$. — Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen oder durch Zusatz rauchender Schwefelsäure rot (Bildung von 4.6- oder 4.7-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, Bd. VIII, S. 473).

3. 4.2'-oder 5.2'-Dioxy-α-oxo-3'.5'-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5 oder 4-Oxy-2-[2-oxy-3.5-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 4.2'-oder 5.2'-Dioxy-3'.5'-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2)

$C_{16}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-phthalsäure und 2.4-Dimethyl-phenol mit Borsäure auf 180° (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1639). — Kurze Prismen (aus Methylalkohol). F: ca. 230°. — Die gelbe Lösung in H_2SO_4 wird beim Erhitzen oder bei Zusatz von rauchender Schwefelsäure blaurot (Bildung von 4.6- oder 4.7-Dioxy-1.3-dimethyl-anthrachinon, Bd. VIII, S. 476).

i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. **β-[4-Oxy-5.6-dioxo-cyclohexadien-(1.3)-yl-(1)]-α-phenyl-acrylsäure** $C_{15}H_{10}O_5$ = HO·C<(CH·CH)(CO·CO)>C·CH:C(CO_2H)–C_6H_5.

6-Diazid der β-[4-Methoxy-5.6-dioxo-cyclohexadien-(1.3)-yl-(1)]-α-phenyl-acrylsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2$ = CH_3·O·C<(CH·CH)(CO·C(N_2))>C·CH:C(C_6H_5)·CO_2H s. 3-Oxy-4-methoxy-2-diazo-α-phenyl-zimtsäure, (CH_3·O)(HO)[N:N(OH)]C_6H_2·CH:C(C_6H_5)·CO_2H, Syst. No. 2201.

2. **γ-Oxo-γ-phenyl-α-[3.4-dioxy-2-carboxy-phenyl]-α-propylen, 3.4-Dioxy-chalkon-carbonsäure-(2)**[1] $C_{16}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel.

(HO)(HO)(CO_2H)C_6H_2–CH:CH·CO–C_6H_5

Möglicherweise ist einem der beiden Oxime des Phenacylmekonins (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2557) die Struktur als **Oxim der 3.4-Dimethoxy-chalkon-carbonsäure-(2)** $C_{18}H_{17}O_6N$ = $HO_2C·C_6H_2(O·CH_3)_2$·CH:CH·C(:N·OH)·C_6H_5 zuzuschreiben.

(CH_3·O)(O·CH_3)C_6H_2<(CO·O)(CH·CH_2·C(:N·OH)·C_6H_5)

3.4-Dimethoxy-chalkon-carbonsäure-(2)-methylester („Mekoninmethylphenylketonmethylester") $C_{19}H_{18}O_5$ = $CH_3·O_2C·C_6H_2(O·CH_3)_2$·CH:CH·CO·$C_6H_5$. *B.* Aus dem Kaliumsalz, das aus Phenacylmekonin („Mekoninmethylphenylketon", Syst. No. 2557) durch Kochen der alkoh. Lösung mit K_2CO_3 entsteht, durch CH_3I (FULDA, *M.* **20**, 710). — Gelbe Nadeln. F: 97—98°.

k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_5$.

1. ***4-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(1), Erythrooxy-anthrachinon-carbonsäure-(4)*** $C_{15}H_8O_5$, s. nebensteh. Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 4-Methyl-erythrooxyanthrachinon (Bd. VIII, S. 349) mit 2—3 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 120° (BIRUKOW, *B.* **20**, 2438). — Lange citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 236—238°. Leicht löslich in kochendem Wasser. — Zerfällt bei 270° in CO_2 und Erythrooxyanthrachinon.

C_6H_4<(CO)(CO)>C_6H_2(CO_2H)(OH)

2. ***x-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)*** [x = 1 oder 3 oder 4][2] $C_{15}H_8O_5$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2$(OH)·CO_2H. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. des Natriumsalzes der Anthrachinon-carbonsäure-(2) (S. 835) mit 6 Tln. Natron auf 200° (HAMMERSCHLAG, *B.* **11**, 83). — Sublimiert unter teilweiser Zersetzung in orangegelben Nadeln. F: 260°. Sehr schwer löslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe und in Alkalien mit derselben Farbe wie Alizarin. — Erhitzt man die Säure einige Stunden lang auf 300°, so zersetzt sie sich zum Teil in CO_2 und einen dem Alizarin ähnlichen Körper, der in federfahnenähnlichen Formen sublimiert, bei 265° schmilzt und gebeizte Zeuge nicht färbt. Sublimiert man aber die Säure über erhitztem Asbest, so wird Alizarin gebildet. Wird von verd. Salpetersäure unter Bildung von Phthalsäure oxydiert. Löst sich in Natriumacetat- und Ammoniumoxalatlösung (Unterschied von Oxyanthrachinonen) und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. — Bariumsalz. Blauer Niederschlag.

3. ***6 oder 7-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_5$ = HO·$C_6H_3(CO)_2C_6H_3$·CO_2H. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 5 g des Natriumsalzes der Anthrachinon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(x) $HO_3S·C_6H_3(CO)_2C_6H_3·CO_2H$ (Syst. No. 1589) mit 15 g NaOH, 1 g KNO_3 und 120 ccm Wasser auf 160° (PERKIN, COPE, *Soc.* **65**, 846). — Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 314°. — Beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin-carbonsäure-(6 oder 7).

2. Über **Verbindungen** $C_{16}H_{10}O_5$ aus der Wurzelrinde von Morinda umbellata, die vielleicht **Oxy-methyl-anthrachinon-carbonsäuren** darstellen, s. Syst. No. 4865.

---

[1]) Bezifferung des Chalkons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

[2]) Vgl. hierzu auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] **82**, 215 und von SCHOLL, *M.* **34**, 1023.

1) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_5$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_5$.

1. *2-[1.5-Dioxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 20 g Phthalsäureanhydrid, 50 g Borsäure und 20 g 1.5-Dioxy-naphthalin bei 200° (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 424). — Krystalle (aus Eisessig). F: 221°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Sodalösung mit tiefgelber Farbe.

2-[1.5-Dimethoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{20}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 2-[1.5-Dioxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure in Alkohol mit Dimethylsulfat und Alkali bei 20—25° und verseift den entstehenden Ester mit alkoh. Kalilauge (B., F., TH., WEIZMANN, *Soc.* **91**, 425). — Krystalle (aus Eisessig). F: 209—210°. Löslich in Alkali mit gelber Farbe, in H_2SO_4 mit brauner Farbe, die beim Erhitzen grün wird (Bildung von 9-Oxy-5-methoxy-naphthacenchinon, Bd. VIII, S. 482).

2. *4 oder 5-Oxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-phthalsäure, α-Naphthol und Borsäure auf 190—195° (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 421). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 215—216°. Löslich in Alkali mit gelber Farbe.

4 oder 5-Methoxy-2-[1-methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{20}H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt 4 oder 5-Oxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure in Methylalkohol mit Dimethylsulfat und Alkali und verseift den entstandenen Ester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (B., F., TH., W., *Soc.* **91**, 421). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 195—197°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löslich in Soda mit gelber Farbe.

4 oder 5-Oxy-2-[4-brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{11}O_5Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4 oder 5-Oxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (s. o.) in CS_2 mit überschüssigem Brom beim Erwärmen (B., F., TH., W., *Soc.* **91**, 424). — Nadeln (aus Eisessig). F: 270° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig. Löslich in Sodalösung mit tiefgelber Farbe. — Liefert mit Borsäure und H_2SO_4 bei 100° Trioxynaphthacenchinon.

3. *3 oder 6-Oxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_5$, s. nebenstehende Formeln.

3 oder 6-Methoxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{19}H_{14}O_5 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man schmilzt 5 g [3-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid mit 15 g Borsäure und erhitzt mit einem Gemisch von 4 g α-Naphthol und 10 g Borsäure auf 190—195° (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 420). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 210—215°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure das 1.9- oder 1.10-Dioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 481).

4. *1.4-Dioxy-3-benzoyl-naphthoesäure-(2)* bezw. *1.4-Dioxo-3-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1.4-Diketo-3-benzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2)* $C_{18}H_{12}O_5$, Form. I bezw. Formel II.

Äthylester $C_{20}H_{16}O_5 = C_{17}H_{11}O_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben Naphthacendichinondihydrid (Bd. VII, S. 898) in kleiner Menge beim Erhitzen der α-, β- oder γ-Form des $\alpha.\alpha'$-Dibenzoyl-bernsteinsäure-diäthylesters (S. 913) bis auf 280° (KNORR, J. SCHMIDT, *A.* **293**, 119). — Rhomboeder (aus Amylalkohol). F: 198—200° (Gasentwicklung). Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz; unlöslich in kalten Alkalien, löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefpurpurroter Farbe. — Beim Erhitzen auf 280° entsteht Naphthacendichinondihydrid.

m) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_5$.

1. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[benzoyl-carboxy-methid]-(4) bezw. **4-[Benzoyl-carboxy-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-benzoylessigsäure-(4)** $C_{19}H_{12}O_5$ =

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C[:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H]\cdot CH \\ CO\text{———————————}C\cdot OH\end{matrix}\right. \text{ bezw. } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C[CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H]:CH \\ CO\text{———————————}CO\end{matrix}\right..$$

Nitril, **2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[benzoyl-cyan-methid]-(4)** bezw. **4-[Benzoyl-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-benzoylacetonitril-(4)** $C_{19}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{11}H_6O_2(CN)$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und Cyanacetophenon in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Natron (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 257°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig, Aceton, Essigester, sonst weniger löslich oder unlöslich; löslich in warmen Alkalien mit violettblauer, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[benzoyl-carbomethoxy-methid]-(4) bezw. **3-Chlor-4-[benzoyl-carbomethoxy-methyl]-naphthochinon-(1.2), 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-benzoylessigsäure-(4)-methylester** $C_{20}H_{13}O_5Cl$ =

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C[:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3]\cdot CCl \\ CO\text{———————————}C\cdot OH\end{matrix}\right. \text{ bezw. } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C[CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3]:CCl \\ CO\text{———————————}CO\end{matrix}\right..$$

Zur Konstitution vgl. SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3687. — *B.* Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) und Natrium-benzoylessigsäuremethylester in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2416). — Ziegelrotes mikrokrystallinisches Pulver. F: 173°. Die alkal. Lösung ist olivgrün.

2. 4'.4''-Dioxy-fuchson-carbonsäure-(3 oder 3')[1]**, Aurincarbonsäure**

$$C_{20}H_{14}O_5 = (HO\cdot C_6H_4)_2C:C\left\langle\begin{matrix}CH:C(CO_2H) \\ CH\text{=====}CH\end{matrix}\right\rangle CO \text{ bezw.}$$

$$\begin{matrix}HO\cdot C_6H_4 \\ HO\cdot C_6H_3(CO_2H)\end{matrix}\Big\rangle C:C\left\langle\begin{matrix}CH:CH \\ CH:CH\end{matrix}\right\rangle CO.$$

B. Beim Eintragen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Salicylsäure und 1 Mol.-Gew. 4.4'-Dioxy-diphenylmethan in eine gekühlte Lösung von $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure; man gießt in Wasser, löst den gewaschenen Niederschlag in Alkali, fällt mit Salzsäure, löst wieder in Alkali, versetzt mit $NaHSO_3$ bis zur Entfärbung, neutralisiert mit Salzsäure und erhitzt die ausfallende SO_2-Verbindung der Aurincarbonsäure auf 100° (CARO, *B.* **25**, 948). — Gleicht in seinen Eigenschaften der Aurintricarbonsäure (S. 1050). — $Ca_3(C_{20}H_{11}O_5)_2$. Unlöslich in Wasser.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-4}O_6$.

Cyclopentantriol-(1.4.4)-on-(3)-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_6$ =

$$\begin{matrix}OC\cdot CH_2 \\ | \\ (HO)_2C\cdot CH_2\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}OH \\ CO_2H\end{matrix}.$$

2.2.5.5-Tetrachlor-cyclopentantriol-(1.4.4)-on-(3)-carbonsäure-(1) $C_6H_4O_6Cl_4$ =

$$\begin{matrix}OC\cdot CCl_2 \\ | \\ (HO)_2C\cdot CCl_2\end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix}OH \\ CO_2H\end{matrix}.$$

Vgl. hierzu S. 985, 986.

[1] Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Cyclopentandiol-(3.5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1)(?) $C_6H_6O_6$ = $HO\cdot HC$—CO / $OC\cdot CH(OH)$ >$CH\cdot CO_2H$ (?). *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Erwärmen der 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1) (?) (S. 944) mit Barytwasser auf 60° (HANTZSCH, *B.* **20**, 2792). — Die Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt. — Bariumsalz $Ba_2C_6H_2O_6 + 4H_2O$. Hellgelber Niederschlag. Verliert beim Erhitzen auf 150° 3 Mol. Wasser. Gibt mit Essigsäure unter Entwicklung von Kohlensäure das Bariumsalz des Cyclopentandiol-(2.4)-dions-(1.3) (?) (Bd. VIII, S. 374).

2. Cyclohexanol-(5)-on-(2)-dicarbonsäure-(1.4), 5-Oxy-2-keto-hexahydroterephthalsäure bezw. **Cyclohexen-(1)-diol-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-Δ^1-tetrahydroterephthalsäure** $C_8H_{10}O_6$ = $HO_2C\cdot HC<^{CH_2—CO}_{CH(OH)\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $HO_2C\cdot HC<^{CH_2—C(OH)}_{CH(OH)\cdot CH_2}>C\cdot CO_2H$.

Dimethylester, Dihydrosuccinylobernsteinsäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_6$ = $C_6H_8O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Esterificieren des aus Succinylobernsteinsäurediäthylester mit Natriumamalgam erhaltenen Produkts mit Methylalkohol und Salzsäure (STOLLÉ, *B.* **33**, 392). — Dickflüssiges Öl. Kp_{14}: 211—212°. Schwer löslich in Wasser.

Diäthylester, Dihydrosuccinylobernsteinsäure-diäthylester $C_{12}H_{18}O_6$ = $C_6H_8O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit Natriumamalgam und Esterifizieren des Produktes mit Alkohol + HCl (STOLLÉ, *B.* **33**, 390). — Dickflüssiges Öl. Kp_{14}: 218—219°. Schwer löslich in Wasser. Gibt mit $KMnO_4$ in kalter Sodalösung Braunfärbung.

3. 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) bezw. **1-Methyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)** $C_9H_{12}O_6$ = $OC<^{CH(CO_2H)\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C(CH_3)(OH)}>CH\cdot CO_2H$ bezw. $HO\cdot C<^{C(CO_2H)\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C(CH_3)(OH)}>CH\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_7H_{10}O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Existiert in einer festen Ketoform (β-Ester) und einer öligen Enolform (α-Ester); letztere lagert sich allmählich wieder in die Ketoform um (RABE, *A.* **332**, 3).

Ketoform (β-Ester) $C_{13}H_{20}O_6 = OC<^{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C(CH_3)(OH)}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von 520 g Acetessigester mit 60 g Paraformaldehyd und 20 g Piperidin unter Kühlung (RABE, RAHM, *A.* **332**, 13; vgl. SKITA, ARDAN, KRAUSS, SCHLOSSBERGER, *B.* **41**, 2943). Bei ca. 8-tägigem Stehen von 100 g Methylenbisacetessigester (Bd. III, S. 844) mit 50 Tropfen Piperidin (RABE, RAHM, *A.* **332**, 13). Aus der Enolform (s. u.) beim Stehen (R., R., *A.* **332**, 15). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 79° unter gleichzeitiger teilweiser Enolisierung (R., R.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin (R., R.). Geht in alkoh. Lösung leicht teilweise in die Enolform über (R., R.). — Liefert mit alkoh. Ammoniak 5-Imino-1-methyl-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1014) (R., R.). Liefert mit Hydrazinhydrat eine Pyrazolonverbindung $HN<^{CO\cdot HC\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5}_{N=\!=C\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot CH_3}$ (Syst. No. 3702) (R., R.). Wird durch 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoh. Lösung allmählich beim Stehen (MERLING, *B.* **38**, 983), rascher beim Erhitzen (R., R., *B.* **38**, 970) in den HAGEMANNschen Ester $C_{10}H_{14}O_3$ (S. 631) verwandelt. Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 54) (RABE, *B.* **37**, 1672).

Enolform (α-Ester) $C_{13}H_{20}O_6 = HO\cdot C<^{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C(CH_3)(OH)}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus der Ketoform (s. o.) und Natrium in gelinde siedendem Äther; man setzt den Ester durch eiskalte verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Äther in Freiheit (RABE, RAHM, *A.* **332**, 15). — Zähflüssiges Öl. Gibt in alkoh. Lösung eine violette Eisenchloridreaktion. Nicht haltbar; geht allmählich in die Ketoform über. — Liefert mit Hydrazinhydrat dasselbe Pyrazolonderivat wie die Ketoform. — $NaC_{13}H_{19}O_6$. Gelbliches Pulver. Zerfließt an der Luft.

5 - Imino - 1 - methyl - cyclohexanol - (1) - dicarbonsäure - (2.4) - diäthylester bezw. **5 - Amino - 1 - methyl - cyclohexen - (4) - ol - (1) - dicarbonsäure - (2.4) - diäthylester** $C_{13}H_{21}O_5N = HN:C<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2 — C(CH_3)(OH)\end{matrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $H_2N\cdot C<\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\\ CH_2 — C(CH_3)(OH)\end{matrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Ketoform) und alkoh. Ammoniak (RABE, RAHM, *A.* **332**, 4, 17). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird durch verd. Schwefelsäure in NH_3 und 1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Ketoform) gespalten.

4. 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3) bezw. 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)

$C_{10}H_{14}O_6 = (HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 ——— CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ bezw.

$(HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 ——— C(OH)\end{matrix}>C\cdot CO_2H$.

Diäthylester („Äthyliden-bis-acetessigester") $C_{14}H_{22}O_6 = C_8H_{12}O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Existiert in einer Keto- und einer Enolform. Die beiden Formen liefern im Schmelzfluß und in Lösung allmählich allelotrope Gemische, die unter geeigneten Bedingungen die höher schmelzende und schwerer lösliche Ketoform ausscheiden (RABE, BILLMANN, *A.* **332**, 23).

Ketoform (β-Ester) $C_{14}H_{22}O_6 = (HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 ——— CO\end{matrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. R., ELZE, *A.* **323**, 87, 100; R., B., *A.* **332**, 22. — *B.* Man trägt 5 g Diäthylamin (oder Piperidin) + 10 g Alkohol in ein abgekühltes Gemisch von 3,4 g (1 Mol.-Gew.) Acetaldehyd und 200 g (2 Mol.-Gew.) Acetessigester ein und läßt 6 Stdn. bei 0° stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* **281**, 28, 104; vgl. auch KN., D. R. P. 74885; *Frdl.* **3**, 894). SCHIFF (*B.* **31**, 1388) läßt das Gemisch von 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd, 2 Mol.-Gew. Acetessigester und etwas Piperidin 24 Stdn. unter Wasserkühlung stehen. Bei dieser Kondensation entsteht zunächst der ölige Äthyliden-bis-acetessigester $CH_3\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 846), der bei weiterer Einw. von Piperidin in den 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester übergeht (R., E., *A.* **323**, 87). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80° (KN., *A.* **281**, 104), 80° (R., B., *A.* **332**, 26). Leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 (KN., *A.* **281**, 105). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **15**, 35. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ keine Färbung (R., B., *A.* **332**, 26), ebensowenig mit äther. $FeCl_3$ in Alkohol oder Benzol (SCHIFF, *B.* **31**, 1388). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren über H_2SO_4 (R., B., *A.* **332**, 26). Geht im Schmelzfluß oder in Lösung teilweise in die Enolform (s. u.) über (R., B., *A.* **332**, 28). — Spaltet bei der Destillation im Vakuum H_2O ab unter Bildung von 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (S. 852), welcher allmählich unter CO_2-Abspaltung in den 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 634) übergeht (KN., *A.* **281**, 105; vgl. MERLING, *B.* **38**, 981). Liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak 6-Imino-2.4-dimethyl-cyclohexanol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (S. **1015**) (R., B., *B.* **33**, 380; vgl. R., *A.* **323**, 101 Anm.). Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° wird 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester gebildet (KN., *A.* **281**, 110). Bei der Einw. von Alkali oder Säuren (Chlorwasserstoff in Äther) in der Kälte entsteht 2.4-Dimethyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (KN., *A.* **281**, 106). Beim Erhitzen mit verd. Alkali oder 20%iger Schwefelsäure erhält man 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (KN., *A.* **281**, 111). Beim Kochen mit 70%iger Kalilauge wird Bis-dimethylcyclohexenon (Bd. VII, S. 61) gebildet (KN., REINECKE, *B.* **32**, 423). Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (R., SPENCE, *A.* **342**, 344). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat entsteht das Pyrazolonderivat $\begin{matrix}(HO)(CH_3)C — CH_2 — C{=}N\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CO\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3702) (R., ELZE, *A.* **323**, 100). Mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht das Phenylhydrazon $(HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2057) (R., B., *B.* **33**, 3810; vgl. R., *A.* **323**, 101 Anm.).

Enolform (α-Ester) $C_{14}H_{22}O_6 = (HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\\ CH_2 ——— C(OH)\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 90; RABE, BILLMANN, *A.* **332**, 22. — *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 1 Mol.-Gew. der Ketoform (s. o.) und Eintragen

des entstandenen Natriumsalzes in gekühlte überschüssige verd. Schwefelsäure (RABE, *B.* **32**, 87, 89; vgl. SCHIFF, *B.* **31**, 1388). — *Darst.* Man trägt in die durch Kältemischung gekühlte Lösung von 0,9 g Natrium in 20 ccm absol. Alkohol 8,7 g der Ketoform (S. 1014) ein, gießt, sobald Lösung eingetreten ist, in 30 ccm gut gekühlte Schwefelsäure (1:5) und fällt durch sofortigen Zusatz von 100 ccm Eiswasser die Enolform aus (R., B., *A.* **332**, 27). — Blättchen. Schmilzt bei 60—63° unter Ketisierung (R., B., *A.* **332**, 27). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (R., B., *A.* **332**, 27). In geschlossenen Gefäßen haltbar; zersetzt sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure (R., B., *A.* **332**, 27). Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine tief violette Färbung (R., *B.* **32**, 89; *A.* **332**, 27). Die Lösung in Aceton wird durch äther. $FeCl_3$ intensiv gefärbt, die Lösungen in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin färben sich mit äther. $FeCl_3$ nur in Gegenwart von Alkohol (R., B., *A.* **332**, 27). Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 60° quantitativ in die Ketoform über (R., B., *A.* **332**, 28). Die hinreichend konzentrierten Lösungen der Enolform scheiden nach einiger Zeit die Ketoform aus; läßt man die alkoholische Lösung der Enolform an der Luft langsam eindunsten, so erfolgt die Umwandlung in die Ketoform quantitativ (R., B., *A.* **332**, 29). — Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht 6-Imino-2.4-dimethyl-cyclohexanol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (s. u.) (R., B., *B.* **33**, 3807; vgl. R., *A.* **323**, 101 Anm.). Beim Erwärmen in alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat erhält man das Pyrazolonderivat $\begin{matrix}(HO)(CH_3)C—CH_2—C{=}N\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ (Syst. No. 3702) (R., E., *A.* **332**, 20). — $NaC_{14}H_{21}O_6+C_2H_5\cdot OH$. F: 75—78°; sehr hygroskopisch; zersetzt sich langsam beim Aufbewahren (R., B., *A.* **332**, 26).

6-Imino-2.4-dimethyl-cyclohexanol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester bezw. **5-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester** $C_{14}H_{23}O_5N = (HO)(CH_3)C{<}\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\\ CH_2——C(:NH)\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $(HO)(CH_3)C{<}\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CH_3)\\ CH_2——C(NH_2)\end{matrix}{>}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RABE, *A.* **323**, 101 Anm. — *B.* Durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Mischung von 30 g der Keto- oder Enolform des 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters mit 50 ccm absol. Alkohol bei 0° (RABE, BILLMANN, *B.* **33**, 3808). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther, Ligroin und Benzol (R., B.). Löst sich nicht in Alkalien selbst bei längerem Kochen (R., B.). Leicht löslich in kalten verd. Säuren (R., B.). — Bei längerer Einw. von Säuren tritt Spaltung in Ammoniak und die Ketoform des 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters ein (R., B.). Durch Einw. von Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon des 2.4-Dimethyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylesters (Syst. No. 2057) (R., B.; vgl. R.).

5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$.

1. ***1-Methyl-3-äthyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{11}H_{16}O_6 = (HO)(CH_3)C{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot CH(C_2H_5)\\ CH_2——CO\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{24}O_6 = (HO)(CH_3)C{<}\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_2H_5)\\ CH_2——CO\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem Propyliden-bis-acetessigsäure-diäthylester $CH_3\cdot CH_2\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 847) zu (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 83).

2. ***1.1-Dimethyl-3-äthyl-cyclopentanol-(2)-on-(4)-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{11}H_{16}O_6 = \begin{matrix}OC\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)\\ H_2C——C(CH_3)_2\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}OH\\ CO_2H\end{matrix}$.

Äthyläthersäure, 2-Äthoxy-4-oxo-1.1-dimethyl-3-äthyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{13}H_{20}O_6 = \begin{matrix}OC\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)\\ H_2C——C(CH_3)_2\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\ CO_2H\end{matrix}$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-äthylmalonsäure-(2)-tetraäthylester (Bd. IX, S. 994) durch Spaltung mit methylalkoholischem KOH (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 771). — Nadeln (aus Wasser). F: 175°. Zersetzt sich bei 190°. — Liefert beim Erhitzen ein Öl vom Siedepunkt 270—275°. — $Ag_2C_{13}H_{18}O_6$. Weißes krystallinisches Pulver.

6. 1-Methyl-3-methoäthyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) $C_{12}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)\text{———}CO\\CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}{>}CH_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{26}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\text{———}CO\\CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}{>}CH_2$. Als solcher ist vielleicht der Isobutyliden-bis-acetessigsäure-diäthylester $(CH_3)_2CH \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 847) aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 95).

7. 1-Methyl-3-[3²-metho-propyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) $C_{13}H_{20}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)\text{———}CO\\CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}{>}CH_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{28}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\text{———}CO\\CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\end{matrix}{>}CH_2$. Als solcher ist vielleicht der Isoamyliden-bis-acetessigsäure-diäthylester $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 848) aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 95).

8. 1-Methyl-3-n-hexyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) $C_{15}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)\text{———}CO\\CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CH_3)\end{matrix}{>}CH_2$.

Diäthylester $C_{19}H_{32}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\text{———}CO\\CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)\end{matrix}{>}CH_2$. Als solcher ist vielleicht der Önanthyliden-bis-acetessigsäure-diäthylester $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 848) aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 95).

c) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_6$.

1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5)-dicarbonsäure-(1.3), Oxy-keto-dehydro-camphersäure bezw. **1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3), Diketocamphersäure** $C_{10}H_{12}O_6 = \begin{matrix}OC \cdot C(CH_3)(CO_2H)\\HO \cdot C\text{===}C(CO_2H)\end{matrix}{>}C(CH_3)_2$ bezw. $\begin{matrix}OC \cdot C(CH_3)(CO_2H)\\OC\text{——}CH(CO_2H)\end{matrix}{>}C(CH_3)_2$ s. S. 899.

Methoxy-keto-dehydrocamphersäure-dimethylester $C_{13}H_{18}O_6 = (CH_3)_3C_5(O \cdot CH_3)(:O)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Behandlung des inakt. Diketoapocamphersäuredimethylesters (S. 899) mit Natrium + CH_3I in Methylalkohol, neben Diketocamphersäureester (KOMPPA, *B.* **36**, 4335; *A.* **370**, 220, 229). — Farblose Flüssigkeit. $Kp_{12,5}$: 167—168°; Kp_8: 156—157°. $D_{17,5}^{17,5}$: 1,188; n_D: 1,49212. Molekularrefraktion: KOMPPA, *A.* **370**, 231. Unlöslich in Sodalösung. — Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in Methylalkohol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit HI und rotem Phosphor in inaktive Dehydrocamphersäure (Bd. IX. S. 779) überführen.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. Cyclohexadien-(1.3)-diol-(3.4)-dion-(5.6)-carbonsäure-(1), 3.4-Dioxy-5.6-diketo-$\Delta^{1,3}$-dihydrobenzoesäure, 5.6-Dioxy-benzochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) $C_7H_4O_6 = HO \cdot C{<}\begin{matrix}C(OH) \cdot CH\\CO\text{——}CO\end{matrix}{>}C \cdot CO_2H$.

2-Diazid des 5.6-Dioxy-benzochinon-(1.2)-carbonsäure-(3)-äthylesters $C_9H_8O_5N_2 = HO \cdot C{<}\begin{matrix}C(OH) \cdot CH\\CO - C(N_2)\end{matrix}{>}C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, s. Diazogallussäureäthylester, Syst. No. 2201.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_6$.

1. ***2.3.4-Trioxy-α-oxo-phenylessigsäure, 2.3.4-Trioxy-benzoylameisensäure, 2.3.4-Trioxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H(OH)_3(CO\cdot CO_2H)$$

2.3.4-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das entsprechende Nitril entsteht bei der Einw. wasserfreier Blausäure auf 2.3.4-Trimethoxy-benzoylchlorid in Äther in Gegenwart von Pyridin; man verseift das Nitril mit konz. Salzsäure (MAUTHNER, *B.* **42**. 194, 195). — Nadeln (aus Benzol). F: 139—140°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Löst sich in H_2SO_4 mit roter Farbe, die beim Erwärmen verschwindet; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser erhält man 2.3.4-Trimethoxy-benzoesäure.

Nitril, 2.3.4-Trimethoxy-benzoylcyanid $C_{11}H_{11}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 89—90°; leicht löslich in Benzol und Äther, schwer in kaltem Ligroin, leichter in warmem, unlöslich in Petroläther (M., *B.* **42**, 194). — Liefert bei mehrtägiger Einw. von konz. Salzsäure 2.3.4-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure neben einer bei 106—107° schmelzenden Verbindung.

2. ***2.4.6-Trioxy-α-oxo-phenylessigsäure, 2.4.6-Trioxy-benzoylameisensäure, 2.4.6-Trioxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_2(OH)_3(CO\cdot CO_2H)$$

2.4.6-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Behandlung von Phloracetophenontrimethyläther (Bd. VIII, S. 395) mit 3,3%iger Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur (JONAS, zitiert bei SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1909**, 153). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 155,5° (unter CO_2- und CO-Entwicklung). — Liefert bei der trocknen Destillation eine in Sodalösung unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 49—50°. — $AgC_{11}H_{11}O_6$. Farblose Nadeln (aus Wasser), die sich am Lichte schnell gelb färben.

Oxim, 2.4.6-Trimethoxy-α-oximino-phenylessigsäure $C_{11}H_{13}O_6N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure mit Hydroxylamin und Natriumcarbonat (JONAS). — F: 88,5—93°. Schwer löslich in Wasser und Äther, sehr leicht in Benzol.

3. ***3.4.5-Trioxy-α-oxo-phenylessigsäure, 3.4.5-Trioxy-benzoylameisensäure, Galloylameisensäure, 3.4.5-Trioxy-phenylglyoxylsäure*** $C_8H_6O_6$, s. nebenstehende Formel.

$$C_6H_2(OH)_3(CO\cdot CO_2H)$$

3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das entsprechende Nitril entsteht bei der Einw. wasserfreier Blausäure auf 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid in wäßr. Äther in Gegenwart von Pyridin; die freie Trimethyläthersäure erhält man neben ihrem Amid durch mehrtägige Einw. von Salzsäure (D: 1,19) auf das Nitril im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (MAUTHNER, *B.* **41**, 921, 922). Aus dem 3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure-amid mittels konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (M.). — Nadeln (aus Benzol). F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, schwer in warmem Ligroin, unlöslich in Petroläther. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung von Trimethyläthergallussäure verschwindet. Auch beim Kochen mit Alkalien entsteht Trimethyläthergallussäure. Durch Erwärmen mit Anilin am Rückflußkühler und Zersetzen des entstandenen Anils mit 25%iger Schwefelsäure erhält man 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd.

Amid $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des 3.4.5-Trimethoxy-benzoylcyanids mit Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur, neben 3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure (M., *B.* **41**, 921). — Nadeln (aus Benzol). F: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Gibt mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur 3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure. Beim Kochen mit verd. Alkalien oder Säuren entsteht Trimethyläthergallussäure.

Nitril, 3.4.5-Trimethoxy-benzoylcyanid $C_{11}H_{11}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CN$. *B.* s. im Artikel 3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure. — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 136° bis 137° (M., *B.* **41**, 921). Kp_{14}: 178—179° (M., *B.* **42**, 195). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, unlöslich in kaltem Ligroin und Petroläther (M., *B.* **41**, 921). — Bei Einw. von konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur entsteht 3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure und deren Amid (M., *B.* **41**, 921). Wird beim Kochen mit verd. Alkalien und Säuren zu Trimethyläthergallussäure verseift (M., *B.* **41**, 921).

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_6$.

1. ***β-Oxo-β-[3.4.5-trioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4.5-Trioxy-benzoylessigsäure, Galloylessigsäure, 3.4.5-Trioxy-acetophenon-ω-carbonsäure*** $C_9H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Ring mit HO, OH, OH)

3.4.5-Trimethoxy-benzoylessigsäure-äthylester $C_{14}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Behandlung von α-[3.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-acetessigester (S. 1039) mit Ammoniumchlorid und einer 15%igen Lösung von Ammoniak in Wasser (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1656). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 95°. Leicht löslich in Kalilauge. Liefert eine grüne krystallisierte Kupferverbindung. Gibt mit $FeCl_3$ in Alkohol Rotviolettfärbung.

2. ***α-Oxo-β-[3.4.5-trioxy-phenyl]-propionsäure, 3.4.5-Trioxy-phenylbrenztraubensäure*** $C_9H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ (Ring mit HO, OH, OH)

3.4.5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure $C_{12}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-[3.4.5-trimethoxy-benzal]-oxazolon $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:C—N=C\cdot C_6H_5$ / OC——O (Syst. No. 4300) mit wäßr. Natronlauge am Rückflußkühler (MAUTHNER, *B.* **41**, 3663; vgl. ERLENMEYER jun., *A.* **337**, 268). — Nadeln (aus Benzol oder Ligroin). F: 167—168°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther (M.). — Beim Stehenlassen der natronalkalischen Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man 3.4.5-Trimethoxy-phenylessigsäure (M.). Durch Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin in verd. Alkohol entsteht 3-Oxo-2-[3.4.5-trimethoxy-benzyl]-chinoxalin-dihydrid-(3.4) $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C\cdot CH_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3}{NH—CO}$ (Syst. No. 3637) (M.).

Oxim, α-Oximino-β-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{15}O_6N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-phenylbrenztraubensäure und salzsaurem Hydroxylamin in alkal. Lösung (M., *B.* **41**, 3664). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

4. α-Oxy-β-oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, α-Oxy-β-oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-buttersäure, [3.4-Dioxy-phenyl]-acetyl-glykolsäure, α-Oxy-α-[3.4-dioxy-phenyl]-acetessigsäure $C_{10}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot CO\cdot C(OH)\cdot CO_2H$ (Ring mit OH, OH)

[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-acetyl-glykolsäure-äthylester, α-Oxy-α-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α.β-Dioxo-buttersäure-äthylester und Guajacol (Bd. VI, S. 768) in Eisessiglösung in Gegenwart von $ZnCl_2$ (GUYOT, GRY, *C. r.* **149**, 929; *Bl.* [4] **7**, 906). — Prismen. F: 61°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (GU., GRY, *Bl.* [4] **7**, 906). — Wird durch Kochen mit wäßr. Kupferacetatlösung zu 4-Oxy-3-methoxy-phenylglyoxylsäure (S. 988) oxydiert.

5. 5.6.2¹-Trioxy-2³-oxo-2-[2⁴-metho-pentyl]-benzol-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-2-[α-oxy-γ-oxo-δ-methyl-n-amyl]-benzoesäure $C_{13}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; HO, HO; $CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$

5.6-Dimethoxy-2-[α-oxy-γ-oxo-δ-methyl-n-amyl]-benzoesäure-amid $C_{15}H_{21}O_5N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [β-Oxo-isoamyl]-mekonin („Mekoninmethylisopropylketon") (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2553) mittels einer gesättigten wäßr. Ammoniaklösung (LUKSCH, *M.* **25**, 1061). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141—143°. Sehr leicht löslich in kaltem Eisessig, in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — Spaltet beim Kochen der wäßr. oder alkoh.

$O\cdot CH_3$; $CH_3\cdot O$; CO, >O, $CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$

Lösung mit Säuren oder Alkalien NH_3 ab. Bei kurzem Kochen mit Eisessig entsteht 5.6-Dimethoxy-2-[α-acetoxy-γ-oxo-δ-methyl-n-amyl]-benzoesäure-amid (s. u.).

5.6-Dimethoxy-2-[α-acetoxy-γ-oxo-δ-methyl-n-amyl]-benzoesäure-amid $C_{17}H_{23}O_6N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5.6-Dimethoxy-2-[α-oxy-γ-oxo-δ-methyl-n-amyl]-benzoesäure-amid (S. 1018) mit Eisessig (LUKSCH, *M.* **25**, 1062). — Blättchen. F: 187°. — Gibt mit Natriumnitrit in Essigsäure [β-Oxo-isoamyl]-mekonin (Syst. No. 2553).

6. **Oxy-oxo-dicarbonsäure** $C_{27}H_{44}O_6$, s. unter den Umwandlungsprodukten des Cholesterins, Syst. No. 4729c.

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_6O_6$.

1. ***4-Oxy-2-carboxy-benzoylameisensäure, 4-Oxy-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 5-Oxy-phthalonsäure***[1] $C_9H_6O_6$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $CO\cdot CO_2H$ und HO]

5-Methoxy-phthalonsäure $C_{10}H_8O_6 = HO_2C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 6-Methoxy-phthalid-carbonsäure-(3) [Formel: $CH_3\cdot O$—C_6H_3<$CH(CO_2H)$ / CO>O] (Syst. No. 2624) in Alkali mit Permanganatlösung auf etwa 60° (FRITSCH, *A.* **296**, 359). — Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, wenig in den organischen Lösungsmitteln. — Bei der Behandlung mit 3-Dimethylamino-phenol in konz. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht 6-Methoxy-3-[oxy-dimethylamino-phenyl]-phthalid-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2648). Bei der Einw. einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin auf die wäßr. Lösung der Säure bildet sich 6-Methoxy-3-phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) [Formel: $CH_3\cdot O$—C_6H_3<CO—$N\cdot C_6H_5$ / $C(CO_2H):N$] (Syst. No. 3702). — $BaC_{10}H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln.

5-Äthoxy-phthalonsäure-methylamid-(1) $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2H$ bezw. [Formel: $C_2H_5\cdot O$—C_6H_3<CO / $C(OH)(CO_2H)$>$N\cdot CH_3$]. *B.* Beim Eintröpfeln von 220 g 3%iger Permanganatlösung in ein abgekühltes Gemisch von 2 g 7-Äthoxy-2-methyl-isochinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3112) in 100 g H_2O und 4 ccm 33%iger Kalilauge; man krystallisiert aus Chloroform um (FRITSCH, *A.* **286**, 23). — Krystalle mit 1 H_2O. Schmilzt unscharf gegen 100°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird von Chromsäure zu [4-Äthoxy-phthalsäure]-methylimid (Syst. No. 3240) oxydiert. — $Ba(C_{12}H_{14}O_6N)_2$. Unlöslich in Alkohol.

2. ***3-Oxy-2-carboxy-benzoylameisensäure, 3-Oxy-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 6-Oxy-phthalonsäure***[1] $C_9H_6O_6$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, HO und $CO\cdot CO_2H$]

6-Methoxy-phthalonsäure $C_{10}H_8O_6 = HO_2C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Behandlung von 1-Oxy-5-methoxy-naphthalin mit $KMnO_4$ in sehr verd. Natronlauge (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 109). — Platten (aus Wasser). F: 190—191°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Bei der Oxydation mit Permanganat in kalter verdünnter schwefelsaurer Lösung bildet sich [3-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2532). Beim Kochen der wäßr. Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin entsteht 5-Methoxy-3-phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 3702).

3. ***x-Oxy-x-carboxy-benzoylameisensäure*** $C_9H_6O_6 = HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Als **x-Nitro-x-oxy-x-carboxy-benzoylameisensäure** $C_9H_5O_8N = HO_2C\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$ ist vielleicht eine Verbindung $C_9H_5O_8N$ anzusehen, die bei Pseudocannabinol, Syst. No. 4865, eingeordnet ist.

4. ***2-Oxy-5¹-oxo-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 2-Oxy-5-formyl-isophthalsäure*** $C_9H_6O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 2-Oxy-isophthalsäure (S. 501) mit Chloroform und Kalilauge (REIMER, *B.* **11**, 795). — Nadeln. F: 237—238° (Zers.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, OH, CO_2H und OHC]

[1]) Bezifferung der Phthalonsäure in diesem Handbuch s. S. 857.

Nicht unzersetzt sublimierbar. Gibt dieselbe kirschrote Färbung mit Eisenchlorid wie 2-Oxy-isophthalsäure. Zeigt in Lösung die gleiche blaue Fluorescenz wie 2-Oxy-isophthalsäure. Die alkal. Lösungen sind farblos. — Beim Schmelzen mit KOH entstehen 2- und 4-Oxy-isophthalsäure. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung erhält man 2-Oxy-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5).

5. ***4-Oxy-5¹-oxo-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 4-Oxy-5-formyl-isophthalsäure*** $C_9H_6O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Formyl-salicylsäure (S. 953) bei 5—6-stdg. Kochen von 1 Tl. 4-Oxy-isophthalsäure (S. 502) mit $1^1/_2$ Tln. KOH, 3 Tln. H_2O und $1^1/_2$ Tln. Chloroform (REIMER, *B.* **11**, 793). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 260° unter starker Gasentwicklung. Nicht sublimierbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem, leicht in Alkohol und Äther. Wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt. — Beim Schmelzen mit Kali entstehen 2- und 4-Oxy-isophthalsäure. $KMnO_4$ in alkal. Lösung oxydiert zu 2-Oxy-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5). Die neutralen Alkalisalze sind farblos, die basischen gelb gefärbt; beide fluorescieren grün. — $Ag_2C_9H_4O_6$ + aq. (über Schwefelsäure getrocknet). Unlöslicher gelatinöser Niederschlag. Wird bei 100° wasserfrei.

CO_2H / OHC— ⬡ —CO_2H / OH

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_6$.

1. ***a.γ-Dioxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan-a-carbonsäure, a.γ-Dioxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-buttersäure, 2.4-Dioxy-benzoylbrenztraubensäure*** $C_{10}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ / ⬡ —OH / OH

2-Oxy-4-methoxy-benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methoxy-acetophenon (Päonol, Bd. VIII, S. 267) und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von metallischem Natrium (v. KOSTANECKI, DE RUIJTER DE WILDT, *B.* **35**, 864). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schmutzigrot. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure (D: 1,19) am Rückflußkühler entsteht 7-Methoxy-chromon-carbonsäure-(2) $CH_3\cdot O$—⬡(—CO—CH / —O—$\overset{\|}{C}\cdot CO_2H$) (Syst. No. 2624).

2.4-Dimethoxy-benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man fügt ein Gemisch von 3 g 2.4-Dimethoxy-acetophenon und 7 g Oxalsäurediäthylester zu 0,7 g feinverteiltem Natrium und zersetzt das entstehende gelbe Natriumsalz mit verd. Essigsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 505). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 86—87°. Gibt in Alkohol mit $FeCl_3$ eine braungrüne Färbung. — Spaltet beim Erhitzen CO ab.

2-Oxy-4-äthoxy-benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_6 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 0,5 g Natrium in eine lauwarme Lösung von 2 g 2-Oxy-4-äthoxy-acetophenon in 5 g Oxalsäurediäthylester und Zerlegen des Produktes mit verd. Essigsäure (v. KOSTANECKI, PAUL, TAMBOR, *B.* **34**, 2477). — Prismen (aus Alkohol). F: 99—100°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schmutzigrot. — Durch Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure (D: 1,19) am Rückflußkühler entsteht 7-Äthoxy-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2624).

2.4-Diäthoxy-benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{16}H_{20}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 0,5 g Natrium in eine lauwarme Lösung von 2 g 2.4-Diäthoxy-acetophenon in 5 g Oxalsäurediäthylester und Zerlegen des Produktes mit verd. Essigsäure (v. K., P., T., *B.* **34**, 2477). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelrot.

2. ***a.γ-Dioxo-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-propan-a-carbonsäure, a.γ-Dioxo-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-buttersäure, 2.5-Dioxy-benzoylbrenztraubensäure*** $C_{10}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$ / ⬡ —OH / HO—

2-Oxy-5-äthoxy-benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_6 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 0,5 g Natrium in eine Lösung von 2 g 2-Oxy-5-äthoxy-acetophenon in 5 g Oxalsäurediäthylester und Zerlegen des Produktes mit verd. Essigsäure (DAVID, v. KOSTANECKI, *B.* **35**, 2547). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung schmutzigrot. — Liefert durch Kochen mit alkoh. konz. Salzsäure am Rückflußkühler 6-Äthoxy-chromon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2624).

2.5-Diäthoxy-benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{16}H_{20}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.5-Diäthoxy-acetophenon und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natrium; man zerlegt das Reaktionsprodukt durch verd. Essigsäure (v. KOSTANECKI, PAUL, TAMBOR, *B.* **34**, 2477). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

3. ***β-Oxo-β-[2-oxy-phenyl]-isobernsteinsäure, 2-Oxy-benzoylmalonsäure, Salicoylmalonsäure, 2-Oxy-acetophenon-ω.ω-dicarbonsäure*** $C_{10}H_8O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

2-Acetoxy-benzoylmalonsäure-äthylester-nitril, 2-Acetoxy-benzoylcyanessigsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Acetylsalicylsäurechlorid (36 g) auf Natriumcyanessigester (12 g Natrium, 500 ccm Äther, 59 g Cyanessigester) (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 178). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 65°. — Durch Einw. von Ammoniak und Zersetzen des entstandenen Ammoniumsalzes mit Salzsäure erhält man 2.4-Dioxo-3-cyan-chroman $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CH\cdot CN\\ O - CO\end{matrix}$ (Syst. No. 2620).

4. ***[2-Carboxy-phenyl]-oxy-brenztraubensäure*** $C_{10}H_8O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz erhält man durch Versetzen des aus der Lactonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH-CO\cdot CO_2H\\ CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2620) erhaltenen [2-carboxy-phenyl]-oxy-brenztraubensauren Ammoniums mit Bariumchlorid (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* **27**, 742). — Die freie Säure ist unbeständig. — $BaC_{10}H_6O_6 + H_2O$. Gelbe Krystalle.

5. ***4.6-Dioxy-3¹.3³-dioxo-3-propyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.6-Dioxy-ω-formyl-acetophenon-carbonsäure-(3)*** bezw. ***4.6.3³-Trioxy-3¹-oxo-3-allyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.6-Dioxy-ω-oxymethylen-acetophenon-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_8O_6$, s. Formel I bezw. Formel II.

I. $HO\cdot C_6H_2(CO_2H)(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$ II. $HO\cdot C_6H_2(CO_2H)(OH)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot OH$

4.6-Diäthoxy-ω-formyl-acetophenon-carbonsäure-(3)-äthylester bezw. **4.6-Diäthoxy-ω-oxymethylen-acetophenon-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{16}H_{20}O_6 = OHC\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $HO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 1,2 g Natrium auf eine Lösung von 5 g 4.6-Diäthoxy-3-acetyl-benzoesäure-äthylester (S. 1001) in 15 ccm Ameisensäureäthylester unter Kühlung (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **42**, 1400). — Nadeln (aus Ligroin). F: 116—117°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin. Leicht löslich in Soda und Alkali. Orangegelb löslich in konz. Schwefelsäure. — Beim Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoff (45—50% Jodwasserstoffgehalt) auf 70—75° im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade entsteht das Hydrojodid der 2 oder 3-Jod-7-oxy-4-oxo-chroman-carbonsäure-(6) (O = 1) (Syst. No. 2624). Durch längeres Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoff (20% Jodwasserstoffgehalt) im geschlossenen Rohr auf 120—125° und Eingießen in mit schwefliger Säure angesäuertes Wasser erhält man einen jod- und alkoxylfreien Beizenfarbstoff $C_{20}H_{14}O_8$(?), der sich der Xanthophansäure (Bd. III, S. 880) ähnlich verhält [Orangerote Krystalle (aus verd. Essigsäure); löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit roter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert].

6. ***Derivat einer Oxy-methyl-carboxy-benzoylameisensäure*** $C_{10}H_8O_6 = HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CO\cdot CO_2H$.

3.5-Dibrom-4-oxy-6-methyl-2-carboxy-benzoylameisensäure, 3.5-Dibrom-4-oxy-6-methyl-2-carboxy-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_6O_6Br_2$ (Formel I) oder **4.6-Dibrom-5-oxy-3-methyl-2-carboxy-benzoylameisensäure, 4.6-Dibrom-5-oxy-3-methyl-2-carboxy-phenylglyoxylsäure** $C_{10}H_6O_6Br_2$ (Formel II). *B.* Beim Erwärmen einer

I. $C_6(CO_2H)(Br)(OH)(Br)(CH_3)(CO\cdot CO_2H)$ II. $C_6(CH_3)(Br)(OH)(Br)(CO\cdot CO_2H)(CO_2H)$

alkal. Lösung von 3 Tln. 2.6.8-Tribrom-3.7-dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4) (β-Bromcarmin, Bd. VIII, S. 414) mit einer verd. Lösung von 4 Tln. Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade; man verdampft die filtrierte Lösung, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, wobei als Nebenprodukt das Anhydrid der 4.6-Dibrom-5-oxy-3-methyl-phthalsäure (Syst. No. 2532) ungelöst zurückbleibt (WILL, LEYMANN, *B.* **18**, 3189, 3190, 3192). — Prismen mit 1 Mol. H_2O (aus wäßr. Lösung). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 230° unter CO_2-Entwicklung. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_6$.

1. *α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, Phenacyltartronsäure* $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Monoureid, Phenacyltartronursäure $C_{12}H_{12}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von 5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-phenacyl-pyrimidin-hexahydrid (Phenacyldialursäure, Syst. No. 3638) mit $^1/_{10}$-normaler Sodalösung (KÜHLING, *B.* **41**, 1659). — Nadelbüschel. Wird im trocknen Zustand beim Reiben stark elektrisch. — Schmilzt bei 144—145° unter Gasentwicklung, wird bei weiterem Erhitzen wieder halbfest und zersetzt sich dann bei 159—160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Spaltet beim Kochen der Lösungen in Wasser oder Aceton CO_2 ab unter Bildung von Phenacylglykolsäureureid (S. 959). — $Na_2C_{12}H_{10}O_6N_2$. Flocken. Färbt sich beim Erhitzen auf 110° gelb unter Abspaltung von CO_2. — $AgC_{12}H_{11}O_6N_2$. Gelatinöser Niederschlag. — $Pb(C_{12}H_{11}O_6N_2)_2$. Nadelförmige Prismen.

2. *γ-Oxy-β-oxo-γ-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, γ-Oxy-[phenacetylmalonsäure], [Phenylglykoloyl]-malonsäure* $C_{11}H_{10}O_6 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

γ-Acetoxy-phenacetylmalonsäure-äthylester-nitril, γ-Acetoxy-γ-phenyl-α-cyanacetessigsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumcyanessigester (bereitet aus 8,2 g Natrium und 40 g Cyanessigester) auf Acetylmandelsäurechlorid (25 g) (S. 203) in siedendem Äther (ANSCHÜTZ, BÖCKER, *A.* **368**, 68). — Nicht rein erhalten. — Liefert beim Kochen mit Methylalkohol oder Äthylalkohol 3.5-Dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3367). — $AgC_{15}H_{14}O_5N$. Weißer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in heißem absol. Alkohol.

3. *4.6-Dioxy-3¹.3³-dioxo-3-butyl-benzol-carbonsäure-(1), 4.6-Dioxy-3-[α.γ-dioxo-butyl]-benzoesäure* $C_{11}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, HO, $CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, OH)

4.6-Diäthoxy-3-[α.γ-dioxo-butyl]-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{22}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von 0,9 g Natrium auf eine Lösung von 3 g 4.6-Diäthoxy-3-acetyl-benzoesäure-äthylester (S. 1001) in 10 ccm Essigester bei 60—70° (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **42**, 1399). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 138—140°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, etwas schwerer in Äther und Ligroin. Leicht löslich in Alkalien und in Sodalösung. Orangegelb löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) am Rückflußkühler 7-Oxy-2-methyl-chromon-carbonsäure-(6) (Syst. No. 2624).

(Formel: HO_2C, HO, CO, CH, O, $C\cdot CH_3$)

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_6$.

1. *β-Oxy-δ-oxo-δ-phenyl-butan-α.β-dicarbonsäure, α-Phenacyl-äpfelsäure* $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, STAPLETON, *Soc.* **77**, 805. — *B.* Bei 4-stdg. Kochen von δ-Oxo-δ-phenyl-β-butylen-α.β.γ-tricarbonsäure-triäthylester (S. 930) mit alkoh. Kali (R., WOLF, *Soc.* **69**, 1385). — Nadeln (aus Wasser). F: 172° (Zers.) (R., W.). — $Ag_2C_{12}H_{10}O_6$ (bei 100°) (R., W.).

2. *α-Oxy-γ-oxo-γ-p-tolyl-propan-α.α-dicarbonsäure, p-Tolacyltartronsäure* $C_{12}H_{12}O_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

Monoureid, p-Tolacyltartronursäure $C_{13}H_{14}O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Lösen von 5-Oxy-2.4.6-trioxo-5-p-tolacyl-pyrimidin-

hexahydrid (p-Tolacyldialursäure, Syst. No. 3638) in Sodalösung unter gelindem Erwärmen (KÜHLING, SCHNEIDER, *B.* **42**, 1289). — Nadeln. Schmilzt bei 139° unter geringer Gasentwicklung, wird bei weiterem Erhitzen wieder halbfest und zersetzt sich schließlich bei 158°. — Geht beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln in p-Tolacylglykolsäureureid (S. 961) über. — $Pb(C_{13}H_{13}O_6N_2)_2$. Nadelförmige Prismen.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_6$.

1. ***γ.ζ-Dioxo-ζ-[2.4-dioxy-phenyl]-hexan-α-carbonsäure, γ.ζ-Dioxo-ζ-[2.4-dioxy-phenyl]-önanthsäure, δ-[2.4-Dioxy-phenacyl]-lävulinsäure*** $C_{13}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (am Benzolring; OH in 2- und 4-Stellung)

δ-[2-Oxy-4-methoxy-phenacyl]-lävulinsäure $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen der alkoh. Lösung von 2-Oxy-4-methoxy-ω-fural-acetophenon (Syst. No. 2534) mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler (COURANT, v. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4033). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 165—166°. Löslich in Wasser.

2. ***γ.ζ-Dioxo-ζ-[2.5-dioxy-phenyl]-hexan-α-carbonsäure, γ.ζ-Dioxo-ζ-[2.5-dioxy-phenyl]-önanthsäure, δ-[2.5-Dioxy-phenacyl]-lävulinsäure*** $C_{13}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (am Benzolring; OH in 2-Stellung, HO in 5-Stellung)

δ-[2-Oxy-5-methoxy-phenacyl]-lävulinsäure $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Analog der δ-[2-Oxy-4-methoxy-phenacyl]-lävulinsäure (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125° (COURANT, v. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4034).

3. ***γ-Oxy-δ-oxo-γ-phenyl-pentan-α.β-dicarbonsäure, γ-Phenyl-γ-acetyl-itamalsäure*** $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Schütteln der in Wasser suspendierten Lactonsäure $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C(C_6H_5) & O \\ HO_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 2620) mit Bariumcarbonat, neben dem Bariumsalz der Lactonsäure; man trennt das Gemenge der Salze durch Behandeln mit absol. Alkohol, worin das Bariumsalz der γ-Phenyl-γ-acetyl-itamalsäure unlöslich ist (STOBBE, NIEDENZU, *A.* **321**, 99). — $BaC_{13}H_{12}O_6$. Ziemlich löslich in Wasser.

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1.4.5-Dioxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2), 4.5-Dioxy-1.3-diketo-hydrinden-carbonsäure-(2) $C_{10}H_6O_6$, s. nebenstehende Formel.

$HO\cdot C_6H_2(OH)<^{CO}_{CO}>CH\cdot CO_2H$

4.5-Dimethoxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, 4.5-Dimethoxy-1.3-diketo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{14}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2(O:)_2C_9H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natrium und Essigester auf Hemipinsäurediäthylester (S. 547) (LANDAU, *B.* **31**, 2091, 2544). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 58° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser und in heißem Ligroin. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ braunrote Färbung. Sehr unbeständig; zerfällt leicht in 4.5-Dimethoxy-1.3-dioxo-hydrinden (Bd. VIII. S. 409), CO_2 und Alkohol. — $NaC_{14}H_{13}O_6$. Gelbe mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Verändert sich bei 250° noch nicht. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_8O_6$.

1. ***α-Oxo-γ-[2-oxy-phenyl]-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, [2-Oxy-benzal]-oxalessigsäure, Salicylaloxalessigsäure*** $C_{11}H_8O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{15}H_{16}O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Oxalessigester und Salicylaldehyd in Gegenwart von Piperidin, Diäthylamin oder Chlorwasserstoff (BLAISE, GAULT, *C. r.* **142**, 452; GAULT, *Bl.* [3] **35**, 1273, 1275). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 91° (G.). Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (G.). — $C_{15}H_{16}O_6 + HCl$. Krystalle (aus Petroläther). F: 98°; leicht löslich in heißem Alkohol und Äther (G.). Verliert HCl leicht beim Erwärmen oder bei der Einw. von wäßr. Alkalicarbonat in der Kälte (G.).

2. ***1-Oxy-3-oxo-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6), 1-Oxy-3-keto-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6), 3-Oxy-hydrindon-(1)-dicarbonsäure-(3.5)*** $C_{11}H_8O_6$ = $HO_2C-C_6H_3<{CO \atop C(OH)(CO_2H)}>CH_2$.

2.2-Dichlor-4-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6), 2.2-Dichlor-4-brom-1-oxy-3-keto-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6), 2.2-Dichlor-7-brom-3-oxy-hydrindon-(1)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{11}H_5O_6Cl_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 6.6-Dichlor-4-brom-5.7.8-triketo-5.6.7.8-tetrahydronaphthoesäure-(2) (S. 875) in verd. Soda oder Natriumacetatlösung und säuert sofort mit konz. Salzsäure an (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 142). — Tafeln mit 3 H_2O (aus verd. Salzsäure). Krystallisiert aus Salpetersäure (D: 1,4) mit 1 H_2O. Verliert das Krystallwasser oberhalb 100°. Die 3 H_2O enthaltende Säure schmilzt bei 160° unter Aufschäumen. Die wasserfreie Säure verkohlt bei 215° unter Aufschäumen. Spaltet rasch beim Kochen mit Wasser HCl ab. Ebenso wirken Alkalien. CrO_3 erzeugt 2.2-Dichlor-7-brom-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(5) (S. 824) und dann 6-Brom-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4) (Bd. IX, S. 978).

$$HO_2C-C_6H_2Br<{CO \atop C(OH)(CO_2H)}>CCl_2$$

Dimethylester $C_{13}H_9O_6Cl_2Br$ = $(HO)(O:)C_9H_2Cl_2Br(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der 2.2-Dichlor-4-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-dicarbonsäure-(1.6) (ZINCKE, FRANCKE, *A.* **293**, 144). — Krystalle (aus Benzol). F: 168—169°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Benzin. Löslich in Natronlauge unter Rotfärbung.

3. 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) bezw. 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)

$$C_{15}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot HC<{CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH) \atop CH(CO_2H)\text{———}CO}>CH_2 \text{ bezw.}$$

$$C_6H_5\cdot HC<{CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH) \atop C(CO_2H)\text{===}C(OH)}>CH_2.$$

Diäthylester („Benzalbisacetessigester") $C_{19}H_{24}O_6$ = $(CH_3)(C_6H_5)C_6H_6O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Für den Ester kommen 2 desmotrop-isomere Formeln in Betracht:

$$\text{I.}\quad C_6H_5\cdot HC<{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH) \atop CH(CO_2\cdot C_2H_5)\text{———}CO}>CH_2 \text{ und}$$

Ketoform

$$\text{II.}\quad C_6H_5\cdot HC<{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH) \atop C(CO_2\cdot C_2H_5)\text{===}C(OH)}>CH_2$$

Enolform

(vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 103; RA., BILLMANN, *A.* **332**, 22). Jede dieser Formeln enthält überdies die Bedingungen für die Möglichkeit von Diastereoisomeren, und zwar sind im ganzen 12 inaktive Formen denkbar, 8 Ketoformen und 4 Enolformen. Bisher sind 3 Ketoformen und 3 Enolformen isoliert worden. Die 3 Ketoformen werden als β_1-, β_2- und β_3-Ester, die 3-Enolformen als α_1, α_2- und α_3-Ester bezeichnet (RA., BI., *A.* **332**, 22). Die Stabilitätsgrenzen der isomeren Ester fallen mit der Schmelztemperatur zusammen (RA., *A.* **313**, 196). Im Schmelzflusse und in Lösungen liefern sie allelotrope Gemische, und zwar entspricht jedem Ketoester ein bestimmter Enolester (RA., *A.* **313**, 195; RA., BI., *A.* **332**, 25). Die drei β-Ester lassen sich weder durch Erhitzen noch durch Einw. von Acetanhydrid oder Natriumäthylat (in alkoh. Lösung) ineinander überführen (RABE, *A.* **313**, 191).

B. Aus 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetessigester in Gegenwart von Methylamin (HANTZSCH, *B.* **18**, 2583) oder besser in Gegenwart geringer Mengen Diäthylamin oder Piperidin (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 76). Man kann auch die Kondensationsprodukte von Benzaldehyd und sekundären Aminen auf Acetessigester, oder von Acetessigester und sekundären Aminen auf Benzaldehyd einwirken lassen; so erhält man den Ester beim Stehenlassen von 2 Mol.-Gew. Acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Benzaldipiperidin $C_6H_5\cdot CH(NC_5H_{11})_2$ (Syst. No. 3038) in wenig Alkohol (KN., *B.* **31**, 747), von 2 Mol.-Gew. Acetessigester, $^{19}/_{20}$ Mol.-Gew. Benzaldehyd und $^1/_{20}$ Mol.-Gew. Benzaldipiperidin in wenig Alkohol (KN., *B.* **31**, 747), von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. β-Piperidino-crotonsäure-äthylester $CH_3\cdot C(NC_5H_{11}):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3038) (KN., *B.* **31**, 747), von 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetessigester und $^1/_2$ Mol.-Gew. β-Piperidino-crotonsäure-äthylester (KN., *B.* **31**, 748). Der Ester entsteht ferner aus 1 Mol.-Gew. Benzalaceton und 2 Mol.-Gew. Acetessigester in Gegenwart von Diäthylamin (unter Abspaltung von Aceton) (KN., *B.* **35**, 399). Beim Stehen von α-Benzal-acetessigester (S. 731) in alkoh. Lösung in Gegenwart geringer Mengen Diäthylamin (KN., FABER, *B.* **31**, 2773). Durch Zusammenbringen von 1 Mol.-Gew.

α-Benzal-acetessigester mit 1 Mol.-Gew. Piperidin und Behandeln des entstehenden viscosen Reaktionsproduktes mit verd. Alkohol (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1178). Aus α-Benzal-acetessigester und Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (RA., *A.* **313**, 166 Anm., 170) von Diäthylamin in Alkohol oder von Piperidin (KN., VIETH, *A.* **281**, 76; RABE, *A.* **313**, 170). Aus 1 Mol.-Gew. α-Benzal-acetessigester in wenig Äther und 1 Mol.-Gew. β-Piperidino-crotonsäure-äthylester (KN., *B.* **31**, 748). Aus äquimolekularen Mengen α-Benzal-acetessigester und β-Methylamino-crotonsäure-äthylester (Bd. IV, S. 80) (KN., *B.* **36**, 2186). Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Benzalanilin-Acetessigester $C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1916) (SCHIFF, *B.* **32**, 333; RA., *A.* **313**, 168, 170; MORRELL, BELLARS, *Soc.* **83**, 1296).

Bei der Darstellung des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters sowohl durch Kondensation von Acetessigester mit Benzaldehyd, als auch durch Anlagerung von Acetessigester an α-Benzal-acetessigester entstehen die drei Ketoester nebeneinander; in der Hauptmenge bildet sich der β_1-Ester, daneben erhält man in untergeordneter Menge den β_2-Ester und in ganz geringer Menge den β_3-Ester (RABE, *A.* **313**, 167). Bei der Darstellung aus Benzalanilin-Acetessigester (+ Natriumäthylat) wurde neben dem β_1-Ester auch der β_2-Ester nachgewiesen (RA., *A.* **313**, 169). Die drei β-Ester sind durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol voneinander zu trennen (RA., *A.* **313**, 167). Die drei Enolester, α_1-, α_2- und α_3-Ester, erhält man aus den entsprechenden Ketoestern durch Einw. von Natriumäthylat und Zersetzung der entstandenen Natriumsalze mit Schwefelsäure (nähere Angaben siehe bei den einzelnen Enolestern) (RA., *A.* **313**, 178, 186, 190).

β_1-Ester (Ketoform). Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (HANTZSCH, *B.* **18**, 2583), 149—150° (schwache Gasentwicklung) (RABE, *A.* **313**, 176). 1 g Ester löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 83 g absol. Alkohol, 257,5 g absol. Äther, 134 g wasserhaltigem Äther und 3,8 g Chloroform (RA., *A.* **313**, 176). Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid (RA., *A.* **313**, 176). Einfluß von Lösungsmitteln auf die Geschwindigkeit der Enolisierung: RA., *A.* **313**, 198. Löst sich nur sehr langsam in Natronlauge (RA., *A.* **313**, 176). — Entwickelt beim Erhitzen CO_2 und Äthylalkohol (H., *B.* **18**, 2585). Wird von alkoh. Ammoniak bei 0° in ein Gemisch der α- und β-Form des 5-Imino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters bezw. 5-Amino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (S. 1026) übergeführt (RA., *B.* **33**, 3805; RA., ELZE, *A.* **323**, 101 Anm.). Liefert bei kurzem Erhitzen der alkoh. Lösung mit Hydrazinhydrat das Pyrazolonderivat

$$\begin{array}{l}CH_3\cdot(HO)C\cdot CH_2\text{———}C{=\!=}N\diagdown\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH\cdot CO\diagup\end{array}NH$$

vom Schmelzpunkt 257° (Syst. No. 3702) (RA., ELZE, *A.* **323**, 104). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 135°, oder beim Kochen mit Natriumäthylatlösung in 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (S. **744**) über (RA., SPENCE, *A.* **342**, 352). Gibt beim Kochen mit 10%iger Kalilauge vorwiegend 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 392) (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 86), mit 40—60%iger Kalilauge vorwiegend β-Phenyl-glutarsäure (Bd. IX, S. **878**) (KN., *B.* **35**, 392). Nach anhaltendem Kochen mit 70%iger Kalilauge kann man aus dem Reaktionsprodukt das dimere 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 392) isolieren (KN., REINECKE, *B.* **32**, 425). Beim Einleiten von HCl in die absol.-alkoh. Lösung entsteht 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. **877**) (RA., *A.* **313**, 174; vgl. KN., VIETH, *A.* **281**, 78). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin wird das Phenylhydrazon $C_6H_5\cdot HC{<}\begin{array}{l}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{array}{>}CH_2$ (Syst. No. 2057) gebildet (RA., E., *A.* **323**, 103; KN., HEEREN, *B.* **36**, 2124).

β_2-Ester (Ketoform). Rhomben (aus Alkohol). F: 154° (Gasentwicklung); 1 g Ester löst sich bei Zimmertemperatur in etwa 120 g absol. Alkohol, 129 g absol. und 65 g mit Wasser gesättigtem Äther; löst sich in der Wärme bedeutend leichter und krystallisiert beim Erkalten schwerer aus als der β_1-Ester (RABE, *A.* **313**, 185). Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (R., *A.* **313**, 185). Löst sich in Natronlauge noch schwerer als der β_1-Ester (R., *A.* **313**, 185). Erleidet beim Schmelzen momentan, in Lösung allmählich teilweise Enolisierung (R., *A.* **313**, 204, 205). — Gibt mit Hydrazin dasselbe Pyrazolonderivat wie der β_1-Ester (s. o.) (R., ELZE, *A.* **323**, 104). Liefert beim Einleiten von HCl in die absol.-alkoh. Lösung 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 877) (R., *A.* **313**, 174).

β_3-Ester (Ketoform). Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol), die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt bei 90—93°, wasserfrei bei 107—108° (RABE, *A.* **313**, 189). Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ keine Farbreaktion (R., *A.* **313**, 190). Wird beim Schmelzen momentan, beim Lösen allmählich teilweise enolisiert (R., *A.* **313**, 206). — Liefert mit Hydrazinhydrat ein mit dem Pyrazolonderivat aus β_1- oder β_2-Ester isomeres Pyrazolonderivat vom Schmelzpunkt 140° (s. Syst. No. 3702) (R., ELZE, *A.* **323**, 104). Gibt beim Einleiten von HCl in die absol.-alkoh. Lösung 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. **877**) (R., *A.* **313**, 174).

α_1-Ester (Enolform). *Darst.* Man trägt eine Lösung von 3,5 g β_1-Ester (S. 1025) in 40 ccm absol. Alkohol in die eiskalte Lösung von 0,23 g Natrium in 10 ccm Alkohol ein und zerlegt das ausgeschiedene Natriumsalz durch Eintragen in ein gekühltes Gemisch von 20 ccm $10^0/_0$iger Schwefelsäure + 30 ccm Äther; oder man versetzt eine Lösung von 1 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol mit einer warmen Lösung von 14 g β_1-Ester in 160 ccm absol. Alkohol, gießt die im Kältegemisch abgekühlte Masse in dünnem Strahle unter Umrühren zu ebenfalls gekühlter überschüssiger alkoholischer Schwefelsäure und fällt sofort durch Zusatz von 600 ccm Eiswasser (RABE, *A.* **313**, 176, 178). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol), die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das beim Lösen in Chloroform, Benzol oder Ligroin abgegeben wird (R., *A.* **313**, 183). F: 68—70° (R., *A.* **313**, 183). Der wasserfreie Ester schmilzt bei 60°, er geht gleich dem wasserhaltigen in geschmolzenem Zustande ziemlich schnell in den β_1-Ester über und zeigt daher doppelten Schmelzpunkt (R., *A.* **313**, 179, 197). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr wenig in Ligroin (R., *A.* **313**, 180, 183). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ intensive Rotviolettfärbung (R., *A.* **313**, 180). Einfluß der Lösungsmittel auf die Farbreaktion mit $FeCl_3$: R., *A.* **313**, 180. Kann durch langsames Eindunsten seiner Lösungen quantitativ in den β_1-Ester übergeführt werden (R., *A.* **313**, 201). Einfluß von Lösungsmitteln und von Basen auf die Geschwindigkeit der Ketisierung: R., *A.* **313**, 201. — Gibt mit Hydrazinhydrat dasselbe Pyrazolonderivat wie der β_1-Ester (S. 1025) (R., ELZE, *A.* **323**, 104). — $NaC_{19}H_{23}O_6 + C_2H_5 \cdot OH$. Weiße Blättchen. F: 132° bis 135° (Zers.). Wird durch Wasser unter Abscheidung des β_1-Esters zerlegt (R., *A.* **313**, 177).

α_2-Ester (Enolform). *Darst.* Man läßt die durch Einw. von konz. Natriumäthylatlösung auf eine absol.-alkoh. Lösung des β_2-Esters (S. 1025) entstehende Natriumsalzlösung in überschüssige, alkoh. Schwefelsäure unter Kühlung in Kältemischung fließen und fällt sofort mit Eiswasser (RABE, *A.* **313**, 186). — Farbloses, zähflüssiges Öl, das allmählich unter Rückbildung von β_2-Ester erstarrt. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin; die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ Rotviolettfärbung (R., *A.* **313**, 186). Kann durch Eindunsten seiner Lösungen quantitativ in den β_2-Ester übergeführt werden (R., *A.* **313**, 206). — $NaC_{19}H_{23}O_6$. *B.* Durch Einw. eines oder zweier Mol.-Gew. Natriumäthylat auf den β_2-Ester in absol.-äther. Lösung (R., *A.* **313**, 187). Orangefarbene hygroskopische Krystallblättchen. F: 90—100° (Zers.). Wird durch Wasser unter Abscheidung von β_2-Ester teilweise zerlegt.

α_3-Ester (Enolform). *Darst.* Durch Versetzen einer absolut-alkoholischen Lösung des wasserfreien β_3-Esters (S. 1025) mit 1 At.-Gew. Natrium enthaltender Natriumäthylatlösung, Eintragen der Flüssigkeit in gekühlte, überschüssige, alkoh. Schwefelsäure und sofortiges Fällen mit Eiswasser (RABE, *A.* **313**, 190). — F: 65—67°; sehr leicht löslich in Alkohol. Gibt mit alkoholischem $FeCl_3$ Rotviolettfärbung (R., *A.* **313**, 190). Lagert sich in geschmolzenem Zustande langsam in β_3-Ester um; man kann durch Eindunsten der alkoh. Lösung die Rückbildung von β_3-Ester quantitativ bewirken (R., *A.* **313**, 206).

5-Imino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester bezw. **5-Amino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester** $C_{19}H_{25}O_5N = C_6H_5 \cdot HC\left\langle\begin{array}{l} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \\ CH(CO_2 \cdot C_2H_5) — C(:NH) \end{array}\right\rangle CH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot HC\left\langle\begin{array}{l} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) = C(NH_2) \end{array}\right\rangle CH_2$. *B.* Aus der β_1-Form des 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters und alkoh. Ammoniak bei 0° (RABE, *B.* **33**, 3805). — α-Form. Wollige Nädelchen (aus Äther + Petroläther). Schmilzt bei 58° unter Umlagerung in die β-Form. — β-Form. Derbe Krystalle (aus Alkohol). F: 98°. — Hydrat $C_{19}H_{25}O_5N + H_2O$. *B.* Durch Zufügen von Wasser zur alkoh. Lösung des α- oder β-Esters. Nadeln. Schmilzt bei ca. 72° nach vorhergehendem Sintern. Geht durch Trocknen über Schwefelsäure in die α-Form über.

Benzal-bis-acetessigsäure-di-l-menthylester $C_{35}H_{52}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}]_2$ s. S. 905.

1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester („4-Chlor-benzalbisacetessigester") $C_{19}H_{23}O_6Cl = C_6H_4Cl \cdot HC\left\langle\begin{array}{l} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \\ CH(CO_2 \cdot C_2H_5) — CO \end{array}\right\rangle CH_2$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 93. — *B.* Durch mehrtägiges Stehen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetessigester in wenig Alkohol bei Gegenwart von Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151° (KN., *A.* **303**, 253). — Geht beim Einleiten von HCl in die absol.-alkoh. Lösung in 1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 877) über (KN., *A.* **303**, 255). Beim Kochen mit $10^0/_0$iger Kalilauge entsteht 1-Methyl-3-[4-chlor-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 393) (KN., *A.* **303**, 255). Reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung einer Verbindung $C_{19}H_{22}O_5NCl$ [farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188°] (KN., *A.* **303**, 252).

1-Methyl-3-[2-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{19}H_{23}O_8N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\text{———}CO\end{matrix}>CH_2$ oder **[2-Nitro-benzal]-bis-acetessigsäure-diäthylester** $C_{19}H_{23}O_8N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 95. — *B.* Bei 14-tägigem Stehen von 2-Nitro-benzaldehyd mit Acetessigester in Gegenwart von Äthylamin; statt Äthylamin kann auch Piperidin angewandt werden (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 231). — Nadeln. F: 163—164°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester und 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{19}H_{23}O_8N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\text{———}\end{matrix}>CH_2$ und $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\\ C(CO_2\cdot C_2H_5):C(OH)\text{———}\end{matrix}>CH_2$ („3-Nitro-benzalbisacetessigester"). Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**. 105. Über Art und Zahl der theoretisch möglichen Formen vgl. die Bemerkung bei „Benzalbisacetessigester" (S. 1024).

β-Ester (Ketoform). *B.* Man läßt die alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 232; RUHEMANN, *Soc.* **83**, 719). — Blättchen (aus Alkohol) (KN.); prismatische Nadeln (aus Alkohol) (RABE, BILLMANN, *A.* **332**, 36). Schmilzt bei 148° (RU.), 146° (KN.) unter teilweiser Enolisierung (RA., B.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin (KN.). Die frisch bereitete alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion (RA., B.). — Wird durch Erhitzen mit ca. 40%iger Schwefelsäure in 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 393) übergeführt (KN.). Beim Digerieren mit 5%iger Natronlauge erfolgt Spaltung unter Bildung von *β*-[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879) (KN.). Beim Erwärmen mit Hydroxylamin in wäßr. alkoholischer, schwach alkal. Lösung entsteht das Oxim des 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (s. u.) (KN.). Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in absol. Alkohol entsteht das Pyrazolonderivat $\begin{matrix}CH_3\cdot(HO)C\cdot CH_2\text{————}C:N\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CO\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3702) (RA., ELZE, *A.* **323**, 105). Mit Phenylhydrazin in Eisessig erhält man das Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (Syst. No. 2057) (KN.).

α-Ester (Enolform). *B.* Man versetzt eine Lösung des *β*-Esters (s. o.) in absol. Alkohol mit konz. Natriumäthylatlösung und zersetzt das Natriumsalz unter Kühlung mit alkoh. Schwefelsäure (RABE, BILLMANN, *A.* **332**, 36). — Dickflüssiges gelbes Öl. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine violette Färbung. Reagiert in wäßr.-alkoh. Lösung neutral auf Lackmus. Geht schnell in den *β*-Ester über. — $NaC_{19}H_{22}O_8N + C_2H_5\cdot OH$. Citronengelb. F: 131°. Zerfließt an der Luft. Kann in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Oxim des 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters $C_{19}H_{24}O_8N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\end{matrix}>CH_2$. *B.* Bei schwachem Erwärmen der *β*-Form des 1-Methyl-3-[3-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters in wäßr.-alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Pottasche in geringem Überschuß (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 233). — Krystallschuppen (aus verd. Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Ligroin.

1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester und 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexen-(4)-diol-(1.5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{19}H_{23}O_8N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(OH)(CH_3)\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\text{———}\end{matrix}>CH_2$ und $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\\ C(CO_2\cdot C_2H_5):C(OH)\text{———}\end{matrix}>CH_2$ („4-Nitro-benzalbisacetessigester"). Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 106. Über Art und Zahl der theoretisch möglichen Formen vgl. die Bemerkung bei „Benzalbisacetessigester" (S. 1024).

β$_1$-Ester (Ketoform). *B.* Neben geringen Mengen *β*$_2$-Ester (S. 1028) (RABE, BILLMANN, *A.* **332**, 30) bei 8-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetessigester in Gegenwart von Piperidin (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 236). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (KN., *A.* **303**, 236), 164° (R., B.). Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin (KN., *A.* **303**, 236). Geht beim Schmelzen sowie in absol.-alkoh. Lösung teilweise in die zugehörige Enolform (*α*$_1$-Ester) (S. 1028) über (R., B.). Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ keine Farbreaktion (R., B.). — Geht beim Kochen

mit 20%iger Schwefelsäure in 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (S. 744) (vgl. MERLING, *B.* **38**. 982), beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure in 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 393) über (KN., *A.* **303**, 238). Durch verd. Kalilauge tritt Säurespaltung ein unter Bildung von β-[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879) (KN., *A.* **303**, 239). Gibt mit Hydroxylamin in wäßr. Alkohol ein Oxim (s. u.) (KN., *A.* **303**, 239). Liefert beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung ein Pyrazolonderivat $\begin{matrix} CH_3\cdot(HO)C\text{———}CH_2\text{———}C:N\diagdown \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CH\cdot CO\diagup \end{matrix}NH$ (Syst. No. 3702) vom Schmelzpunkt 280° (RABE, ELZE, *A.* **323**, 106). Bildet mit Phenylhydrazin in Eisessig das Phenylhydrazon des 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (Syst. No. 2057) (KN., *A.* **303**, 239).

β_2-Ester (Ketoform). *B.* Siehe S. 1027 beim β_1-Ester (RABE, BILLMANN, *A.* **323**, 106; **332**, 30). — Blättchen. F: 152—153°, bedeutend leichter löslich als der β_1-Ester; gibt keine Färbung mit $FeCl_3$ (R., B., *A.* **332**, 32). Geht beim Schmelzen und in Lösung teilweise in die zugehörige Enolform (den α_2-Ester) über (R., B., *A.* **332**, 33, 34 Anm.). — Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung ein mit dem Pyrazolonderivat aus dem β_1-Ester isomeres Pyrazolonderivat vom Schmelzpunkt 260° (Syst. No. 3702) (R., ELZE, *A.* **323**, 106).

α_1-Ester (Enolform). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem β_1-Ester (S. 1027) und Natriumäthylat in absol. Alkohol; man setzt den Ester durch Eintragen in alkoh. Schwefelsäure unter Kühlung und sofortigem Zusatz von Eiswasser in Freiheit (RABE, BILLMANN, *A.* **332**, 31). — Blättchen (aus kaltem Alkohol durch Eiswasser). F: 129—130°. Ist bedeutend leichter löslich als der β_1-Ester. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ intensive Violettfärbung. Besitzt schwach sauren Charakter. Ist in festem Zustande beständig. Geht beim Schmelzen quantitativ in den β_1-Ester über; auch beim Eindunsten der absol.-alkoh. oder absol.-äther. Lösung wird der β_1-Ester gebildet. — $NaC_{19}H_{22}O_6N$. Gelb. F: 152°. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, wobei das in Freiheit gesetzte Enol rasch in die Ketoform übergeht.

α_2-Ester (Enolform). *B.* Durch Einw. von Natriumäthylatlösung auf den β_2-Ester und Zerlegung des entstandenen Natriumsalzes mit alkoh. Schwefelsäure unter Kühlung (RABE, BILLMANN, *A.* **332**, 33). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 130° bis 135° unter Bildung des β_2-Esters, färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ weinrot. Ist in festem Zustande beständig. Geht beim Schmelzen sowie beim Eindunsten der absol.-alkoh. Lösung quantitativ in den β_2-Ester über.

Oxim des 1-Methyl-3-[4-nitro-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters $C_{19}H_{24}O_8N_2 = (CH_3)(O_2N\cdot C_6H_4)C_6H_5(OH)(:N\cdot OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem β_1-Ester (S. 1027) und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Soda in wäßr. Alkohol im Wasserbade (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 237). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

4. 1-Methyl-3-p-tolyl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)

$$C_{16}H_{18}O_6 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\begin{matrix}\diagup CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH)\diagdown \\ \diagdown CH(CO_2H)\text{————————}CO\diagup\end{matrix}CH_2.$$

Diäthylester („4-Methyl-benzalbisacetessigester") $C_{20}H_{26}O_6 = (CH_3)(CH_3\cdot C_6H_4)C_6H_5(OH)(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 92. — *B.* Aus 36 g p-Toluylaldehyd und 78 g Acetessigester in Gegenwart von 3 g Diäthylamin durch Erwärmen auf 40° und mehrwöchiges Stehenlassen der Mischung (FLÜRSCHEIM, *B.* **34**, 787). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 132,5° (F.). Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin (F.). — Wird durch Einleiten von NH_3 in die absol.-alkoh. Suspension nicht verändert (F.). Liefert beim Kochen mit Kalilauge 1-Methyl-3-p-tolyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 394) und β-p-Tolyl-glutarsäure (Bd. IX, S. 887) (F.). Gibt mit Chlorwasserstoff in absol. Alkohol 1-Methyl-3-p-tolyl-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 878) (F.).

5. 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)

$$C_{18}H_{22}O_6 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot HC\begin{matrix}\diagup CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH)\diagdown \\ \diagdown CH(CO_2H)\text{————————}CO\diagup\end{matrix}CH_2.$$

Diäthylester („Cuminalbisacetessigester") $C_{22}H_{30}O_6 = (CH_3)[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]C_6H_5(OH)(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 94. — *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 1 Mol.-Gew. Cuminol (frisch destilliert) (Bd. VII, S. 318) mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester in Gegenwart von wenig Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 240). Durch Einw. geringer Mengen Diäthylamin auf Cuminalacetessigester (S. 739) (KN., FABER, *B.* **31**, 2774). —

Nadeln (aus Chloroform). F: 137° (KN., *A.* **303**, 241). Löslich in heißem Ligroin und Äther, leicht löslich in Chloroform (KN., *A.* **303**, 241). Wird durch HCl in alkoh. Lösung in 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 878) übergeführt und beim Kochen mit 10—12%iger Kalilauge zum 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 396) verseift (KN., *A.* **303**, 243). Mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Alkohol entsteht das Oxim des 1-Methyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (KN., *A.* **303**, 241).

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_6$.

1. ***1-Methyl-3-[2-oxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{15}H_{14}O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)\\CH(CO_2H)\cdot CO\end{matrix}\!>\!CH$.

1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{20}H_{24}O_6 = (CH_3)(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)C_6H_4(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in mit absol. Alkohol angerührten 1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1040) (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 252). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113°.

Oxim $C_{20}H_{25}O_6N = (CH_3)(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)C_6H_4(:N\cdot OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester und Hydroxylamin in alkoh.-wäßr. Lösung (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 251). — Nadeln (aus Xylol). F: 145°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol und Xylol.

2. ***1-Methyl-3-[4-oxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{15}H_{14}O_6 = HO\cdot C_6H_4\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)\\CH(CO_2H)\cdot CO\end{matrix}\!>\!CH$.

1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{20}H_{24}O_6 = O:C_6H_4(CH_3)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in mit absol. Alkohol angerührten Anisal-bis-acetessigester (S. 1039) unter Kühlung (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 248). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 103°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Ligroin.

2. 1-Methyl-3-styryl-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)

$C_{17}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH)\\CH(CO_2H)\text{———}CO\end{matrix}\!>\!CH_2$.

Diäthylester $C_{21}H_{26}O_6 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)(OH)\\CH(CO_2\cdot C_2H_5)\text{———}CO\end{matrix}\!>\!CH_2$. Als solcher ist vielleicht der Cinnamal-bis-acetessigester $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (S. 908) aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 95).

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarboxymethid]-(4) bezw. [3.4-Dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-malonsäure, 4-[Dicarboxymethyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-malonsäure-(4) $C_{13}H_8O_6$ =

$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C[:C(CO_2H)_2]\cdot CH\\CO\text{———}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C[CH(CO_2H)_2]:CH\\CO\text{———}CO\end{matrix}$.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarbomethoxymethid]-(4) bezw. **4-[Dicarbomethoxy-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-malonsäure-(4)-dimethylester** $C_{15}H_{12}O_6 = C_{11}H_6O_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1573) und Malonsäure-dimethylester in Gegenwart von Natronlauge (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1130). — Schmilzt nach dem Fällen aus Benzol durch Petroläther bei 130°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Färbt Metallbeizen an.

Oxim $C_{15}H_{13}O_6N = HO\cdot N:C_{11}H_6O(CO_2\cdot CH_3)_2$. Gelbbraune Prismen. F: 194° (S., B., Z., *C.* **1907** I, 1130).

Semicarbazon $C_{16}H_{15}O_6N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{11}H_6O(CO_2\cdot CH_3)_2$. Kanariengelbe Nadeln. F: 199° (S., B., Z., *C.* **1907** I, 1130).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarbäthoxymethid]-(4) bezw. **4-[Dicarbäthoxymethyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-malonsäure-(4)-diäthylester** $C_{17}H_{16}O_6 = C_{11}H_6O_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3687. — *B.* Aus Naphthochinon-(1.2), Malonester und Natriumäthylat (LIEBERMANN, *B.* **32**, 264). Aus 2,6 g Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in 50 ccm Wasser, 1,6 g Malonsäure-diäthylester in 30 ccm Alkohol und 1 ccm $n/_{10}$-Natronlauge in der Wärme (S., C., *B.* **38**, 3694). — Gelbe Stäbchen (aus Essigsäure). F: 107—108° (L., *B.* **32**, 264), 110—112° (S., C.); in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich (S., C.). — Färbt Metallbeizen an (S., C.).

Oxim $C_{17}H_{17}O_6N = HO\cdot N:C_{11}H_6O(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Grüngelbe Krystalle. F: 171° (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1130).

Semicarbazon $C_{18}H_{19}O_6N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C_{11}H_6O(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Hellgelbe Nadeln. F: 174° (S., B., Z., *C.* **1907** I, 1130).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[carbomethoxy-cyan-methid]-(4) bezw. **4-[Carbomethoxy-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-[cyanessigsäuremethylester]-(4)** $C_{14}H_9O_4N = C_{11}H_6O_2(CN)(CO_2\cdot CH_3)$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und Cyanessigsäuremethylester in wäßr.-alkoh. Lösung (S., B., Z., *C.* **1907** I, 1130). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, in heißem Alkohol, Äther, Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist violett, die in konz. Schwefelsäure gelbrot. — Färbt Metallbeizen an.

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[carbomethoxy-cyan-methid]-(4) $C_{15}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_{11}H_5(:O)(CN)(CO_2\cdot CH_3)$. *B.* Aus dem 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[carbomethoxy-cyan-methid]-(4) und Diazomethan in äther. Lösung (S., B., Z., *C.* **1907** I, 1130). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, in heißem Alkohol, Äther, Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot. — Gibt in siedender alkoh. Lösung mit Hydroxylamin 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) (Bd. VIII, S. 304).

Semicarbazon $C_{16}H_{14}O_4N_4 = (H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:)(CH_3\cdot O)C_{11}H_5(CN)(CO_2\cdot CH_3)$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), gelbbraune Tafeln (aus Essigsäure). F: 261° (Zers.). Löslich in heißem Eisessig und Essigsäure, sonst schwer löslich. Die Lösung in Alkalien ist braunrot, die in konz. Schwefelsäure orangegelb (SACHS, BERTHOLD, *C.* **1907** I, 1130).

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[carbäthoxy-cyan-methid]-(4) bezw. **4-[Carbäthoxy-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-[cyanessigsäure-äthylester]-(4)** $C_{15}H_{11}O_4N = C_{11}H_6O_2(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure (4) und Cyanessigsäureäthylester in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von NaOH (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3694). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 130°; löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (S., C.). — Färbt Metallbeizen an (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129).

Oxim $C_{15}H_{12}O_4N_2 = HO\cdot N:C_{11}H_6O(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen der alkoh. Lösung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[carbäthoxy-cyan-methid]-(4) (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3695). — Braungelbe Stäbchen (aus Essigsäure). F: 236°. Löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Äther, in kaltem Aceton, Essigester, schwer löslich in Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. Die Lösung in Alkalien ist braungelb. Ist ein Beizenfarbstoff.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[aminoformyl-cyan-methid] bezw. **4-[Aminoformyl-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-[cyanacetamid]-(4)** $C_{13}H_8O_3N_2 = C_{11}H_6O_2(CO\cdot NH_2)(CN)$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und Cyanacetamid in Wasser in Gegenwart von Natronlauge (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 227—228°. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester, schwer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther; die Lösung in Alkalien ist kirschrot, die in konz. Schwefelsäure gelbrot. — Färbt Metallbeizen an.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[allophanyl-cyan-methid]-(4) bezw. **4-[Allophanyl-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-[cyanacetureid]-(4)** $C_{14}H_9O_4N_3 = C_{11}H_6O_2(CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)(CN)$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und Cyanacetylharnstoff in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (S., B., Z., *C.* **1907** I, 1129). — Gelbe Krystalle. F: ca. 298°. Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig oder beim Stehen mit Essigsäure oder Alkohol, sowie beim Erwärmen in orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 303° über; in den üblichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich. Die Lösung in Alkalien ist rot, die in konz. Schwefelsäure gelbrot. — Färbt Metallbeizen an.

2-Oxy-naphthochinon-1.4-[dicyanmethid]-(4) bezw. **4-[Dicyanmethyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-malonitril-(4)** $C_{13}H_6O_2N_2 = C_{11}H_6O_2(CN)_2$. *B.* Aus der Lösung von 2,6 g Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in 50 ccm Wasser und von 0,66 g Malonitril in 25 ccm Alkohol unter Zusatz von Alkali (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3695). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 213°; leicht löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther, sonst ziemlich löslich; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkel rotgelb (S., C.). — Färbt Metallbeizen an (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129).

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarbäthoxymethid]-(4) bezw. **3-Chlor-4-[dicarbäthoxymethyl]-naphthochinon-(1.2), 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-malonsäure-(4)-diäthylester** $C_{17}H_{15}O_6Cl = C_6H_4{<}\begin{matrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot CCl\\ CO\text{———}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{matrix}C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]:CCl\\ CO\text{———}CO\end{matrix}$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 721) und Natrium-malonester in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2414). — Rotgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 97°. Natriumäthylat färbt die alkoh. Lösung tiefblau. — $NaC_{17}H_{14}O_6Cl$. Blauschwarze Nadeln. — $Ba(C_{17}H_{14}O_6Cl)_2$. Braunes Pulver.

x-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarbäthoxymethid]-(4) $C_{17}H_{15}O_6Cl = C_6H_3Cl{<}\begin{matrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot CH\\ CO\text{———}C\cdot OH\end{matrix}$. Als solches ist vielleicht der x-Chlornaphthochinonmalonsäure-diäthylester S. 909 aufzufassen.

3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarbäthoxymethid]-(4) bezw. **3-Brom-4-[dicarbäthoxymethyl]-naphthochinon-(1.2), 3-Brom-naphthochinon-(1.2)-malonsäure-(4)-diäthylester** $C_{17}H_{15}O_6Br = C_6H_4{<}\begin{matrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]\cdot CBr\\ CO\text{———}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{matrix}C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]:CBr\\ CO\text{———}CO\end{matrix}$. *B.* Aus 3.4-Dibrom-naphthochinon-(1.2) und Natriummalonester in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **32**, 264). — Rotbraune Nadeln. F: 96—97°. Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist grünblau.

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_6$.

1. ***5.6.4'-Trioxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 3.4-Dioxy-2-[4-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 2-[4-Oxy-benzoyl]-protocatechusäure***[1]***, 5.6.4'-Trioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel.

HO—⟨C₆H₄⟩—CO—⟨C₆H(CO₂H)(OH)(OH)⟩

3.4-Dimethoxy-2-anisoyl-benzoesäure, 5.6.4'-Trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hemipinsäureanhydrid (Syst. No. 2553) und Anisol in Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in der Wärme (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2796). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 215—216°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Benzol. — Läßt sich durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge und Ansäuren der Lösung in [4-Methoxy-phenyl]-pseudomekonin $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}\begin{matrix}CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\\ CO\end{matrix}{>}O$ (Syst. No. 2556) überführen. Wird von Zinkstaub und rauchender Salzsäure (D: 1,19) in Eisessig zu 5.6.4'-Trimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 526) reduziert. — $AgC_{17}H_{15}O_6$. Etwas löslich in Wasser.

2. ***2'.3'.4'- oder 3'.4'.5'-Trioxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[2.3.4- oder 3.4.5-Trioxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.3'.4'- oder 3'.4'.5'-Trioxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-[2.3.4- oder 3.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-benzoesäure, 2'.3'.4'- oder 3'.4'.5'-Trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid, Pyrogallol-trimethyläther und $AlCl_3$ in siedendem CS_2 (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **93**, 436). — Weißes Krystallpulver (aus Methylalkohol). F: 169°. Löslich in organischen Mitteln, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Borsäure entsteht 1.2-Dioxy-3-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 506).

[1]) Bezifferung der Protocatechusäure in diesem Handbuch s. S. 389.

3. ***β-Oxo-β-[3-oxy-naphthyl-(2)]-isobernsteinsäure, [3-Oxy-naphthoyl-(2)]-malonsäure*** $C_{14}H_{10}O_6 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$.

[3-Acetoxy-naphthoyl-(2)]-malonsäure-äthylester-nitril, [3-Acetoxy-naphthoyl-(2)]-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 113 g Cyanessigester in 500 ccm Äther, 23 g Natrium und 85 g 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid durch 20-stdg. Erhitzen (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 258). — Rote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 103°. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge die Verbindung $C_{10}H_6\langle{CO\cdot CH\cdot CN \atop O - CO}$ (Syst. No. 2620).

3. **α-Oxy-β-oxo-β-phenyl-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, [3.4-Dioxy-phenyl]-benzoyl-glykolsäure, 3'.4'-Dioxy-benzoin-ms-carbonsäure**[1]) $C_{15}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formel.

$$(HO)_2C_6H_3-C(OH)(CO_2H)-CO-C_6H_5$$

[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-benzoyl-glykolsäure-äthylester, 4'-Oxy-3'-methoxy-benzoin-ms-carbonsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(OH)(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylglyoxylsäureäthylester und Guajacol in Eisessiglösung in Gegenwart von $ZnCl_2$ (GUYOT, GRY, *C. r.* **149**, 929; *Bl.* [4] **7**, 906). — Farblose Prismen. F: 139°. Sehr wenig löslich in Äther. — Wird durch Kochen mit einer wäßr. Kupferacetatlösung zu Vanilloyl-ameisensäure (S. 988) oxydiert.

i) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_6$.

1. ***β-[4-Oxy-5.6-dioxo-cyclohexadien-(1.3)-yl-(1)]-α-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{10}O_6 = HO\cdot C\langle{CH\cdot CH \atop CO\cdot CO}\rangle C\cdot CH:C(CO_2H)-C_6H_4-OH$.

6-Diazid der β-[4-Methoxy-5.6-dioxo-cyclohexadien-(1.3)-yl-(1)]-α-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure $C_{17}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot O\cdot C\langle{CH\cdot CH \atop CO\cdot C(N_2)}\rangle C\cdot CH:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ s. 3-Oxy-4-methoxy-2-diazo-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure, Syst. No. 2201.

2. ***x-[2-Carboxy-benzoyl]-salicylsäure*** $C_{15}H_{10}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man gibt zu einer Mischung von 60 g Phthalylchlorid, 94 g Salicylsäuremethylester und 220 g CS_2 allmählich 80 g $AlCl_3$; man erwärmt 3 Stdn. gelinde und zersetzt dann mit Salzsäure (LIMPRICHT, WIEGAND, *A.* **303**, 280). — Krystalle (aus Alkohol). F: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich wenig in Wasser und Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform; löslich in Alkalien mit roter Farbe, die aber bald, besonders beim Erhitzen, verschwindet. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Salzsäure spaltet beim Erhitzen auf 190° in Phthalsäure und Salicylsäure, wobei letztere weiter in Phenol und CO_2 zerfällt. — $Ag_2C_{15}H_8O_6$. Weißer Niederschlag. — $BaC_{15}H_8O_6$. Rötliche spitze Krystalle.

3. ***3-[4-Oxy-3-carboxy-benzal]-cyclohexadien-(1.4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*** (Formaurindicarbonsäure) $C_{15}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. der berechneten Menge Nitrosylschwefelsäure auf in konz. Schwefelsäure gelöste 5.5'-Methylen-di-salicylsäure (S. 566) (KAHL, *B.* **31**, 148). — Gelbrotes Pulver (aus Aceton). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in kohlensauren Alkalien mit gelblichroter, in Ätzalkalien mit dunkelroter Farbe.

$$OC\langle{CH:CH \atop C(CO_2H)=CH}\rangle C:CH-C_6H_3(CO_2H)-OH$$

2. Benzoin-dicarbonsäure-(4.4') $C_{16}H_{12}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

B. Beim Versetzen einer kalten, alkal. Lösung von Benzoin-dialdehyd-(4.4') $OHC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 475) mit der theoretischen Menge $KMnO_4$ (OPPENHEIMER, *B.* **19**, 1816). — Nädelchen (aus heißem Wasser). Unschmelzbar. Sublimierbar. Wird von Natriumamalgam in Hydrobenzoin-dicarbonsäure-(4.4') (S. 567) umgewandelt. — $Ag_2C_{16}H_{10}O_6$.

---

[1]) Bezifferung des Benzoins in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 166.

3. β-Oxy-γ-oxo-β.γ-diphenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, β-Oxy-β-phenyl-β-benzoyl-isobernsteinsäure, Benzoinylmalonsäure $C_{17}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Monoäthylester $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben Desylidenmalonsäuremonoäthylester (S. 889) beim Eintragen eines Gemisches aus 50 g Benzil und 38 g Malonsäurediäthylester in die Lösung von 5,5 g Natrium in 65 g absol. Alkohol. Man läßt 2 Tage stehen und schüttelt dann gleichzeitig mit Wasser und mit Äther, filtriert das ungelöste Natriumsalz des Benzoinylmalonsäuremonoäthylesters ab. Eine weitere Menge des Natriumsalzes gewinnt man aus der wäßr. Lösung durch Ansäuern, Extrahieren mit Äther und Schütteln der äther. Lösung mit Sodalösung; man zerlegt das Natriumsalz durch verd. Schwefelsäure in der Kälte und schüttelt mit Äther aus (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 133). — Prismen. F: 134°. — Beim Kochen mit Eisessig entsteht Desylidenmalonsäuremonoäthylester. — $NaC_{19}H_{17}O_6$. Schwer lösliches Krystallpulver.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{16}O_6$.

1. ***α.ε-Dioxo-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-pentan-γ-carbonsäure, β.β'-Bis-[4-oxy-benzoyl]-isobuttersäure, Bis-[4-oxy-phenacyl]-essigsäure, 4.4'-Dioxy-diphenacylessigsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$.

β.β'-Dianisoyl-isobuttersäure, Bis-[4-methoxy-phenacyl]-essigsäure $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Glyoxylsäure und 2 Mol.-Gew. 4-Methoxy-acetophenon in alkal. Flüssigkeit (BOUGAULT, *C. r.* **148**, 1272). — F: 112°.

2. ***δ-Oxo-β-phenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan-α.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-β-[4-oxy-phenacyl]-isobernsteinsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenacyl]-isobernsteinsäure $C_{19}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon (Bd. VIII, S. 193) mit 1 Mol.-Gew. Malonsäureester, gelöst in Alkohol, und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 61). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 166° unter Zersetzung. Schwer löslich in CS_2, sehr leicht in absol. Alkohol und Äther.

3. ***β-Oxy-α-phenyl-β-acetyl-β-[2-oxy-benzoyl]-propionsäure, α-Phenyl-β-acetyl-β-salicoyl-hydracrylsäure, β-Oxy-α-phenyl-β-salicoyl-lävulinsäure*** $C_{18}H_{16}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(OH)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Oxy-α-[4-nitro-phenyl]-β-acetyl-β-[2-methoxy-benzoyl]-propionsäure-nitril $C_{19}H_{16}O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(OH)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus Methyl-[2-methoxy-phenyl]-triketon (Bd. VIII S. 409) und 4-Nitro-benzylcyanid in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2723). — Blättchen (aus Aceton durch Petroläther). F: 148°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in Benzol, Alkohol, Äther, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Wasser. Färbt sich mit Alkalien oder Ammoniak violett. — Reduziert beim Kochen Kupfersulfatlösung.

k) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_6$.

1. ***4.5-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Chrysazin-carbonsäure-(3), Rhein***[1] $C_{15}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. OESTERLE, TISZA, *Schweiz. Wochensch. f. Chemie u. Pharmazie* **46**, 701; *C.* **1908** II, 1929; ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1085. — Zur Konstitution vgl. ROB., SI., *Soc.* **95**, 1086; OESTERLE, RIAT, *Ar.* **247**, 417, 532; ferner die Beziehung zu Aloeemodin (3-Oxymethyl-chrysazin, Bd. VIII, S. 524)[2].

CO, CO, CO_2H, HO, OH

[1]) In der pharmazeutischen Literatur wird der von HESSE (*Pharmaceut. Journ.* [4] **1** [1895], 326) stammende Name Rhein bisweilen fälschlich für Chrysophanol (4.5-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, Bd. VIII, S. 470) gebraucht; s. hierüber ÖSTERLE, HAUGSETH, *Ar.* **251** [1913], 550.

[2]) Zum Beweis dieser Konstitution des Rheins vgl. ferner nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] OESTERLE, *Ar.* **250**, 305.

Vorkommen. Findet sich in der Rhabarberwurzel („chinesischem" Rhabarber, verschiedenen Rheum-Arten entstammend) (Hesse, *Pharmaceut. Journ.* [4] **1**, 326; *J.* **1895**, 2009; *A.* **309**, 35, 43), und zwar zum größeren Teil als Glykosid, zum kleineren frei (Gilson, *P. C. H.* **39**, 847; *Jahresbericht d. Pharmazie* **1898**, 183; **1906**, 82; *Archives internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie* **14** [1905], 459, 476, 480). Frei und glykosidisch im Rhizom von Rheum officinale Baillon; nur frei in den Wurzeln dieser Art (Tschirch, Eijken, *Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie* **42**, 553; *C.* **1905** II, 144). Frei und glykosidisch im Rhizom von Rheum palmatum (Tschirch, Eijken, *Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie* **42**, 551, 553; *C.* **1905** II, 144).

Bildung. Rhein entsteht durch Oxydation von Aloeemodin mit CrO_3 in siedendem Eisessig (Oesterle, *Ar.* **241**, 604; Oe., Riat, *Ar.* **247**, 414, 532). Bei der Oxydation von Barbaloin (Syst. No. 4776) mit Chromsäuregemisch, neben anderen Produkten (Oesterle, *Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie* **43**, 682; *C.* **1906** I, 368; vgl. Tilden, *Soc.* **32**, 265). Das Diacetat entsteht durch Oxydation von acetyliertem Barbaloin mit CrO_3 in Essigsäure; man verseift das Rheindiacetat in Methylalkohol mit Kalilauge (Robinson, Simonsen, *Soc.* **95**, 1089, 1090). — *Darst.* Durch Oxydation von Barbaloin mit Chromsäuregemisch, Acetylieren des Oxydationsproduktes und Auskochen des Acetylierungsproduktes mit Benzol, wobei das acetylierte Aloeemodin gelöst wird, das acetylierte Rhein ungelöst bleibt. Man verseift letzteres mit verd. Kalilauge, krystallisiert das durch Salzsäure abgeschiedene Rhein zweimal aus Pyridin um, löst es in wäßr. 10%iger K_2CO_3-Lösung und krystallisiert das beim Erkalten auskrystallisierende Kaliumsalz mehrfach aus Wasser um; man zerlegt es durch Salzsäure (Oesterle, Riat, *Ar.* **247**, 527). Darst. aus chinesischem Rhabarber: Tschirch, Heuberger, *Ar.* **240**, 599 ff.

Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol oder Pyridin oder Acetessigester). Schmilzt langsam erhitzt bei 312°, rasch erhitzt bei 316° (Hesse, *J. pr.* [2] **77**, 388). Etwa zwanzigmal aus Pyridin umkrystallisiertes und darauf im Vakuum des Kathodenlichtes sublimiertes Rhein bildet gelbe Nädelchen, bezw. derbere, dunklere, sehr harte Krystalle. F: 321—321,5° (Oesterle, Tisza, *Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie* **46**, 702; *C.* **1908** II, 1929). Rhein ist sehr wenig löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Eisessig, Chloroform, Äther, Petroläther (Tschirch, Heuberger, *Ar.* **240**, 611; Oe., *Ar.* **241**, 605); spurenweise löslich in siedendem Wasser, leichter in pyridinhaltigem Wasser, leicht löslich in warmem Pyridin (Oe., *Ar.* **241**, 605). Ist ziemlich löslich in konz. Schwefelsäure und Alkalidicarbonaten, leicht in Ätzalkalien, Soda, Pottasche und wäßr. Ammoniak mit roter Farbe (Tsch., Heu., *Ar.* **240**, 611). Die ammoniakalische Lösung ist violettstichig rot (Oe., *Ar.* **241**, 605). Absorptionsspektrum der Lösung des Rheins in Ätheralkohol, Ammoniak und konz. Schwefelsäure: Tsch., Heu., *Ar.* **240**, 613; in Alkohol und in alkoh. Kali: Tsch., Eijken, *Schweiz. Wochenschrift f. Chemie u. Pharmazie* **42**, 552. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braunrot; Baryt- und Kalkwasser erzeugen rote, flockige Niederschläge (Tsch., Heu., *Ar.* **240**, 611). — Rhein gibt bei der Destillation mit Zinkstaub Anthracen (Oe., Tisza, *Ar.* **246**, 434). Beim Kochen bezw. Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetat (Tsch., Heu.; Oe., *Ar.* **241**, 606; Hesse, *J. pr.* [2] **77**, 388). Beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid und Pyridin entsteht Dipropionat (Oe., Riat, *Ar.* **247**, 529). Das Kaliumsalz des Rheins reagiert mit siedendem Chloressigester unter Bildung der Verbindung $C_{23}H_{20}O_{10}$ (S. 1035) (Oe., Riat, *Ar.* **247**, 530).

$K_2C_{15}H_6O_6 + 9H_2O$. Rote Krystalle, die bei 110° 7 Mol. Wasser verlieren; löslich in Wasser mit tiefroter Farbe, die bei weitgehender Verdünnung gelb wird (Oe., Riat, *Ar.* **247**, 528).

Rheindimethyläther $C_{17}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_{14}H_5(:O)_2CO_2H$. *B.* Aus Rhein und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (Robinson, Simonsen, *Soc.* **95**, 1093; Oesterle, Riat, *Ar.* **247**, 529). — Hellbraune Nadeln aus Alkohol mit Krystallalkohol, welche bei 100° verwittern und schwefelgelb werden (Ro., Si.) und dann bei 283—284° (Ro., Si.) bezw. 281—282° (Oe., Ri.) schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol (Ro., Si.). Leicht löslich in kalter Sodalösung (Ro., Si.; Oe., Ri.). Unlöslich in Kalilauge (Oe., Ri.). $FeCl_3$ färbt nur sehr schwach (Ro., Si.). — Beim Kochen mit konz. Phosphorsäure wird Rhein zurückgebildet (Ro., Si.). Läßt sich nicht acetylieren (Oe., Ri.).

Diacetylrhein, Rheindiacetat $C_{19}H_{12}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen oder Erhitzen auf 90—100° von Rhein mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Tschirch, Heuberger, *Ar.* **240**, 611; Oesterle, *Ar.* **241**, 607; Hesse, *J. pr.* [2] **77**, 388). Durch Oxydation von acetyliertem Barbaloin in Essigsäureanhydrid mit CrO_3 in Essigsäure (Robinson, Simonsen, *Soc.* **95**, 1089). — Gelbliche Nadeln (mit $^1/_2H_2O$?) aus einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid (Ro., Si.). F: 245° (Ro., Si.), 247—248° (Oe.; Tschirch, Eijken, *Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharmazie* **42**, 552; *C.* **1905** II, 144). Ziemlich löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton (Tsch., Heu.). Löslich in Alkalien und konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (Oe.). Leicht löslich in Soda- und Dicarbonatlösung; die klare Lösung trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von Rheinnatrium (Hesse).

Dipropionylrhein, Rheindipropionat $C_{21}H_{16}O_8 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Rhein in Pyridin mit Propionsäureanhydrid (OESTERLE, RIAT, *Ar.* **247**, 529). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 223—224°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig, Pyridin.

Rheinmethylester $C_{16}H_{10}O_6 = (HO)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Rhein oder Rheindiacetat mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1092). — Orangefarbene Nadeln (aus Methylalkohol). F: 174°.

Rheinäthylester $C_{17}H_{12}O_6 = (HO)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintropfen einer Lösung von Rhein in konz. Schwefelsäure in siedenden Alkohol (OESTERLE, RIAT, *Ar.* **247**, 533). Beim Kochen von Rheindiacetat mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1091). — Gelbe bezw. orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (Ro., Si.), 160—161° (Oe., Ri.). Sehr wenig löslich in Alkalicarbonat und Ammoniak (Ro., Si.). — Liefert ein Diacetylderivat (Ro., Si.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung tiefrot (Ro., Si.).

Rhein-dimethyläther-äthylester $C_{19}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Rheindimethyläther mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1093). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 185—187°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Essigester, sehr wenig in Alkohol.

Diacetylrheinäthylester $C_{21}H_{16}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Rheinäthylester und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1092). — Tafeln (aus Eisessig). F: 170°. Unlöslich in kalter wäßr. Kalilauge. $FeCl_3$ gibt keine Färbung.

Verbindung $C_{23}H_{20}O_{10} = (HO)(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O)C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Kaliumsalzes des Rheins mit 5 Tln. Chloressigester am Rückflußkühler und Extrahieren der resultierenden Krystallmasse mit siedendem Chloroform (OESTERLE, RIAT, *Ar.* **247**, 530). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Eisessig, schwer in Aceton, Äther und Petroläther. Läßt sich in üblicher Weise acetylieren.

Acetat $C_{25}H_{22}O_{11} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O)C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf die Verbindung $C_{23}H_{20}O_{10}$ (s. o.) (OESTERLE, RIAT, *Ar.* **247**, 531). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Aceton, Petroläther und Äther.

Rhein-dimethyläther-chlorid $C_{17}H_{11}O_5Cl = (CH_3 \cdot O)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von Rheindimethyläther und Thionylchlorid (ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1094). — Kanariengelbe Prismen (aus Chloroform durch Petroläther). F: 190°. Gegen Wasser recht beständig. Die Lösung in Schwefelsäure ist carminrot.

Rhein-dimethyläther-amid $C_{17}H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_{14}H_5(:O)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Rhein-dimethyläther-chlorid beim Verreiben mit konz. Ammoniak (R., S., *Soc.* **95**, 1094). — Schwach bräunlichgelbe, sechseckige Tafeln (aus Essigester). F: 287°. Sehr wenig löslich in organischen Flüssigkeiten. Die Lösung in H_2SO_4 ist carminrot. — Wird nur langsam hydrolysiert. Liefert mit KOBr 1.8-Dimethoxy-3-amino-anthrachinon (Syst. No. 1879).

2. ***5.8-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Chinizarin-carbonsäure-(6)*** $C_{15}H_8O_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BAYER & Co., D. R. P. 273341 [1914]; *Frdl.* **12**, 436. — *B.* Durch Erhitzen von Anthrachinon-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Natriumnitrit und Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 84505; *Frdl.* **4**, 300). — Orangebraune Nadeln (aus Eisessig). Löst sich violettrot in Soda, violett in NH_3, blau in Natronlauge.

3. ***5.6- oder 7.8-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Alizarin-carbonsäure-(6 oder 7)*** $C_{15}H_8O_6$, s. untenstehende Formeln. *B.* Beim Erhitzen von 10 g des Natriumsalzes der Anthrachinon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(x) $HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1589) mit 50 g NaOH, 3 g $NaNO_3$ und etwas Wasser während 6 Stdn. unter Druck

oder

auf 190—200° (PERKIN, COPE, *Soc.* **65**, 847). Entsteht daher auch aus Anthrachinon-carbonsäure-(2) (S. 835) durch Sulfurieren und Erhitzen des Produkts mit Natronlauge auf 220° (HAMMERSCHLAG, *B.* **11**, 86, 88). — Ziegelrotes Pulver (H.), orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol) (P., C.). F: 305° (H.; P., C.). Sublimiert in kleinen roten Nadeln; ziemlich leicht löslich in Alkohol; in allen übrigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich; leicht löslich in

Natriumacetat (H.). Die Lösung in Alkalien ist blau (H.; P., C.). — Zerfällt beim Sublimieren über erhitzten Asbest in CO_2 und Alizarin (H.). Wird von warmer verd. Salpetersäure zu Trimellitsäure oxydiert (H.). Beim Erhitzen mit Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf 160° entsteht Purpurin-carbonsäure-(6 oder 7) (S. 1045) (P., C.). — $Ba_3(C_{15}H_5O_6)_2$. Blauer Niederschlag (H.).

x-Nitro-alizarin-carbonsäure-(6 oder 7) $C_{15}H_7O_8N = (HO)_2C_{14}H_4(:O)_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Alizarin-carbonsäure (6 oder 7) in ein Gemisch aus 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,42) und 4 Tln. Eisessig (PERKIN, COPE, *Soc.* **65**, 848). — Orangerote Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 288°.

4. ***2.4-Dioxy-anthrachinon-carbonsäure-(1), Purpuroxanthin-carbonsäure-(4)*** oder ***1.3-Dioxy-anthrachinon-carbon-säure-(2), Purpuroxanthin-carbonsäure-(2), Munjistin*** $C_{15}H_8O_6$, s. nebenstehende Formeln. *Vorkommen.* In dem aus Krapp (von Rubia tinctorum) dargestellten rohen Purpurin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 172, 790; *Soc.* **31**, 666; **33**. 422; PLATH, *B.* **10**, 616). In der Wurzel von Rubia Munjista (STENHOUSE, *A.* **130**, 325), von Rubia sikkimensis (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **63**, 1158). — Aus wasserhaltigem Alkohol in wasserhaltigen, gelben, goldglänzenden Nadeln sowie in wasserfreien Blättchen erhältlich (SCH., R., *B.* **10**, 173; *Soc.* **31**, 667). Am besten aus Eisessig umzukrystallisieren (SCH., R., *B.* **10**, 172). F: 231° (SCH., R., *B.* **10**, 173; *Soc.* **31**, 667; P., H.). Sublimiert, langsam erhitzt, in goldgelben Schuppen und flachen Nadeln (ST.). Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in kaltem, mit grüner Fluorescenz; leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Benzol; in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löslich (SCH., R., *B.* **10**, 173; *Soc.* **31**, 667). In Natronlauge karmoisinrot löslich (ST.). Die Lösung in siedender Alaunlösung ist orangegelb; Kalk- und Barytsalz sind karmoisinrot und unlöslich in Wasser; Aluminiumbeizen werden orange, Eisenbeizen braun gefärbt (ST.; SCH., R., *B.* **10**, 173; *Soc.* **31**, 667). — Munjistin zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 448) (SCH., R., *B.* **10**, 173; *Soc.* **31**, 667). Wird beim Kochen mit starker Kalilauge in Purpurin (Bd. VIII, S. 509) übergeführt (SCH., R., *B.* **10**, 172; *Soc.* **31**, 667; **33**, 424). Beim Erwärmen mit mäßig starker Salpetersäure entstehen Phthalsäure und Oxalsäure (ST.); kalte rauchende Salpetersäure dagegen wirkt nitrierend (SCH., R., *Soc.* **33**, 425). Munjistin gibt mit überschüssigem Brom in heißem Eisessig 2.4-Dibrom-purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 449) (SCH., R., *Soc.* **33**, 424). Einw. von Ammoniak: SCH., R., *Soc.* **33**, 424. — Basisches Bleisalz. Tieforangefarbener Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Alkohol (ST.).

2. **β-Oxy-γ-oxo-α.δ-diphenyl-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure** $C_{18}H_{14}O_6 = HO_2C\cdot C(C_6H_5):C(OH)\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit β.γ-Dioxo-α.δ-diphenyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, α.α'-Diphenyl-ketipinsäure, S. 912.

Acetat der Monoenolform des α.α'-Diphenyl-ketipinsäure-dinitrils, β-Acetoxy-γ-oxo-α.δ-diphenyl-α.δ-dicyan-α-butylen $C_{20}H_{14}O_3N_2 = NC\cdot C(C_6H_5):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Beim Kochen des α.α'-Diphenyl-ketipinsäure-dinitrils (S. 912) mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (VOLHARD, HENKE, *A.* **282**, 54). — Gelbrote Nadeln. F: 208° bis 209,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den üblichen Solvenzien. — Wäßr. Ammoniak bewirkt bei 100° Spaltung in Benzylcyanid, Phenylacetamid, Oxalsäure, Oxamidsäure und Essigsäure. Alkoh. Ammoniak liefert bei 100° die Verbindung $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CO\cdot C:NH\\CO\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 3237). Beim Kochen des Silbersalzes mit CH_3I entsteht das Methylätheracetat der Dienolform (S. 572). — $NaC_{20}H_{13}O_3N_2 + 3H_2O$. Scharlachrote Nadeln. — $AgC_{20}H_{13}O_3N_2$. Roter Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

l) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_6$.

3.4-oder 5.6-Dioxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{12}O_6$, s. nebenstehende Formeln.

3.4- oder 5.6-Dimethoxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{20}H_{16}O_6 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt die Schmelze aus 20 g Hemipinsäure-anhydrid (Syst. No. 2553) und 60 g Borsäure mit 14 g α-Naphthol und 40 g Borsäure $1^1/_2$ Stdn. auf 180° (BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1591). — Gelbliche Prismen (aus Methylalkohol). F: 250—252°. Die orangefarbene Lösung in H_2SO_4 wird beim Erhitzen violett unter Bildung von Trioxy-methoxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 558).

m) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

1. **3-Oxy-2-[2-carboxy-benzoyl]-naphthochinon-(1.4), 2-[3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-carboyl-(2)]-benzoesäure**[1] $C_{18}H_{10}O_6 =$ $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO-C\cdot CO-C_6H_4(CO_2H)\\ CO-C\cdot OH\end{matrix}\right.$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. Bd. VII, S. 899.

2. **3'.4'.4''-Trioxy-fuchson-carbonsäure-(2')**[2], **Oxyaurincarbonsäure** $C_{20}H_{14}O_6 = O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$.

4''-Oxy-3'.4'-dimethoxy-fuchson-carbonsäure-(2')[2] $C_{22}H_{18}O_6 = O{:}C_6H_4{:}C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. Möglicherweise kommt dem Opiaurin (S. 993) diese Konstitution zu.

n) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-32}O_6$.

3-[4.α-Dioxy-benzhydryl]-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(2) $C_{24}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel. $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO-C\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH\\ CO-C\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$ Als Hydrat hiervon $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO-C\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH\\ C(OH)_2-C\cdot CO_2H\end{matrix}\right.$ ist vielleicht die in Bd. VIII, S. 533 beschriebene Verbindung $C_{24}H_{18}O_7$ aufzufassen.

4. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_7$.

α.β'-Dioxy-β-[4-oxy-3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-isobuttersäure, α.β'-Dioxy-β-[5-oxy-chinonyl-(2)]-isobuttersäure $C_{10}H_{10}O_7 = HO \cdot C\left<\begin{matrix}CO\cdot CH\\ CH\cdot CO\end{matrix}\right>C \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot OH) \cdot CO_2H$.

α-Oxy-β'-[2.5-dioxy-phenoxy]-β-[4-oxy-3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-isobuttersäure, α-Oxy-β'-[2.5-dioxy-phenoxy]-β-[5-oxy-chinonyl-(2)]-isobuttersäure $C_{16}H_{14}O_9 = HO \cdot C\left<\begin{matrix}CO\cdot CH\\ CH\cdot CO\end{matrix}\right>C \cdot CH_2 \cdot C(OH)[CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(OH)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt zur Suspension von 14 g Brasilein (Syst. No. 2557) in 130 ccm Eisessig 20 ccm 30%iges Wasserstoffperoxyd und erwärmt langsam auf 50° (ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1125, 1155). — Dunkelbraune Krystalle (aus Eisessig). Löslich in Ameisensäure. Löslich in wäßr. Na_2CO_3 oder KOH. Die Lösung in wäßr. Ammoniak wird an der Luft zunächst braun, dann blau und schließlich violett.

---

[1]) Zur Bezeichnung „carboyl" vgl. E. FISCHER, *B.* **46**, 2390 Anm.

[2]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_6O_7$.

1. ***4.5-Dioxy-2-carboxy-benzoylameisensäure, 4.5-Dioxy-2-carboxy-phenylglyoxylsäure, 4.5-Dioxy-phthalonsäure*** $C_9H_6O_7$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; $CO \cdot CO_2H$; HO; OH

4.5-Dimethoxy-phthalonsäure $C_{11}H_{10}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Brasilintrimethyläther (Syst. No. 2442) mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur, neben Metahemipinsäure (S. 552), 5-Methoxy-2-carboxy-phenoxyessigsäure (S. 381) und 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylessigsäure (S. 558) (PERKIN, *Soc.* **81**, 1022). — Bräunliche Prismen (aus Wasser), die lufttrocken die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_9$ [$= (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H + H_2O$?] besitzen. Geht beim Erhitzen auf dem Wasserbade in eine klebrige Masse über, die allmählich wieder fest wird. Das wieder erstarrte Produkt schmilzt bei 150°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, beim Stehen orangebraun werdenden Farbe; die Lösung entfärbt sich beim Erhitzen unter CO-Entwicklung. Mischt man die feingepulverte Dimethoxyphthalonsäure mit Benzol und einer Spur Thiophen und schüttelt mit dem halben Volumen konz. Schwefelsäure, so wird letztere rötlichbraun und das Benzol grün. Nach einiger Zeit färbt sich die Schwefelsäure olivgrün, beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser wird die Färbung heller und es scheidet sich ein dunkelgrünes, bei Hinzufügung von Aceton mit malachitgrünähnlicher Farbe sich lösendes Pulver aus. Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam und nachfolgendes Ansäuern in das Lacton der 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-mandelsäure überführen (Syst. No. 2625). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 200° entsteht Metahemipinsäure und eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_8$ (s. folgenden Artikel). Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht eine aus Wasser in Nadeln krystallisierende Verbindung, die bei 178° sintert und sich zwischen 210° und 220° ohne zu schmelzen zersetzt. — $Ag_2C_{11}H_8O_7$. In Wasser sehr wenig lösliches, feines Pulver.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_8$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-benzoylameisensäure beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 200°, neben Metahemipinsäure (S. 552) (P., *Soc.* **81**, 1025). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt oberhalb 260°. Unlöslich in Wasser. Löslich in Sodalösung.

2. ***4.6-Dioxy-3-carboxy-benzoylameisensäure, 4.6-Dioxy-3-carboxy-phenylglyoxylsäure*** $C_9H_6O_7 =$

CO_2H; HO; $CO \cdot CO_2H$; OH

4.6-Dimethoxy-3-carboxy-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_{10}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Dimethyläther des 4.6-Diaceto-resorcins (Bd. VIII, S. 405) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). — Nadeln. F: 243° (Zers.).

2. α.γ-Dioxo-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan-α-carbonsäure, α.γ-Dioxo-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-buttersäure, 2.4.6-Trioxy-benzoylbrenztraubensäure $C_{10}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel.

$CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$; HO; OH; OH

2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 0,5 g Natrium in eine lauwarme Lösung von 2 g Phloracetophenon-(2.4)-dimethyläther (Bd. VIII, S. 394) in 5 g Oxalester und Zerlegen des sich abscheidenden Natriumsalzes mit verd. Essigsäure (v. KOSTANECKI, DE RUIJTER DE WILDT, *B.* **35**, 862). — Schwach gelbliche Täfelchen (aus Alkohol). F: 149°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelrot.

2.4.6-Trimethoxy-benzoylbrenztraubensäure-äthylester $C_{15}H_{18}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phloracetophenon-trimethyläther (Bd. VIII, S. 395) und Oxalester in Gegenwart von Natrium (v. KOSTANECKI, PAUL, TAMBOR, *B.* **34**, 2477). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot.

3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_7$.

1. ***α.γ-Dioxo-α-[3.4.5-trioxy-phenyl]-butan-β-carbonsäure, Acetyl-[3.4.5-trioxy-benzoyl]-essigsäure, α-[3.4.5-Trioxy-benzoyl]-acetessigsäure, α-Galloyl-acetessigsäure*** $C_{11}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel.

$CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ am Benzolring mit HO, OH, OH (3.4.5-Stellung)

α-[3.4.5-Trimethoxy-benzoyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{16}H_{20}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid und Natriumacetessigester in Äther (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1655). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Kalilauge und Sodalösung. — Liefert mit NH_3 + Salmiak 3.4.5-Trimethoxy-benzoylessigester (S. 1018).

2. ***α-Oxy-γ-oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-propan-α.α-dicarbonsäure, 4-Oxy-phenacyltartronsäure*** $C_{11}H_{10}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

4-Methoxy-phenacyltartronsäure-monoureid, 4-Methoxy-phenacyltartronursäure $C_{13}H_{14}O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Lösen von 5-Oxy-5-[4-methoxy-phenacyl]-barbitursäure ([4-Methoxy-phenacyl]-dialursäure) $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (OH)C{<}{CO \cdot NH \atop CO \cdot NH}{>}CO$ in Sodalösung (KÜHLING, SCHNEIDER, *B.* **42**, 1291). — Nadeln (aus Aceton + Wasser oder aus Aceton + Äther). Schmilzt bei 144° unter schwacher Gasentwicklung, wird bei weiterem Erhitzen wieder halbfest und zersetzt sich schließlich bei 157°. Sehr wenig löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Aceton 4-Methoxy-phenacylglykolsäure-ureid (S. 1002). — $Pb(C_{13}H_{13}O_7N_2)_2$. Nadeln.

4-Äthoxy-phenacyltartronsäure-monoureid, 4-Äthoxy-phenacyltartronursäure $C_{14}H_{16}O_7N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht analog dem 4-Methoxy-phenacyltartronsäure-monoureid. — Nadeln. Schmilzt bei 134° unter geringer Gasentwicklung, wird darauf wieder fest und zersetzt sich bei 157° (K., SCH., *B.* **42**, 1293). — $Pb(C_{14}H_{15}O_7N_2)_2$. Amorph.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_7$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{16}O_7$.

1. ***β.ζ-Dioxo-δ-[4-oxy-phenyl]-heptan-γ.ε-dicarbonsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-α.α'-diacetyl-glutarsäure, [4-Oxy-benzal]-bis-acetessigsäure*** $C_{15}H_{16}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3]_2$.

[4-Methoxy-benzal]-bis-[acetessigsäureäthylester], Anisal-bis-acetessigester $C_{20}H_{26}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Man tropft Piperidin in ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd und 2 Mol.-Gew. Acetessigester unterhalb 0° und läßt 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 247). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert mit Hydroxylamin in wäßr. Alkohol ein Dioxim (s. u.). Wird durch Chlorwasserstoff in absol. Alkohol unter Wasserabspaltung in 1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1029) übergeführt. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht der Methyläther des 1-Methyl-3-[4-oxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VIII, S. 142).

Dioxim $C_{20}H_{28}O_7N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3]_2$. *B.* Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Anisalbisacetessigester mit etwas über 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Alkohol einige Minuten auf 50° und fügt dann eine konz. Sodalösung hinzu (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 248). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 195°.

Anisal-bis-[imino-buttersäure-nitril] bezw. Anisal-bis-[amino-crotonsäure-nitril] $C_{16}H_{18}ON_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CN) \cdot C(:NH) \cdot CH_3]_2$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[C(CN):C(NH_2) \cdot CH_3]_2$. *B.* Entsteht bei längerem Stehen von 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd und 2 Mol.-Gew. Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in etwas Benzol (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 131). — Prismen (aus Wasser) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 188—192° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in Benzol und in Äther. — Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird NH_3 abgespalten und es bildet sich 2.6-Dimethyl-4-[4-methoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridindihydrid-(1.4) (Syst. No. 3362).

2. ***1-Methyl-3-[2-oxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{15}H_{16}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)(OH) \\ CH(CO_2H) \text{———} CO\end{smallmatrix}>CH_2$.

1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester („Methylsalicylalbisacetessigester") $C_{20}H_{26}O_7 = (CH_3)(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)C_6H_5(OH)(:O)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A*. **323**, 93. — *B*. Man versetzt ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd-methyläther und 2 Mol.-Gew. Acetessigester mit Diäthylamin unterhalb 0°, bis zur alkal. Reaktion und läßt 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen (KNOEVENAGEL, *A*. **303**, 250). — Krystalle. F: 125°. — Gibt bei der Einw. von Hydroxylamin in wäßr. Alkohol das Oxim des 1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (S. 1029). Geht durch alkoh. Chlorwasserstoff in 1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1029), durch Kochen mit 10%iger Kalilauge in 1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VIII, S. 142) über.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_7$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{12}H_8O_7$.

1. ***2.6.7-Trioxy-5.8-dioxo-4-methyl-naphthalin-dihydrid-(5.8)-carbonsäure-(1), 2.6.7-Trioxy-5.8-diketo-4-methyl-5.8-dihydro-naphthoesäure-(1), 2.3.6-Trioxy-8-methyl-naphthochinon-(1.4)-carbonsäure-(5), Carminazarin*** $C_{12}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: CO_2H; $HO \cdot C$, $HO \cdot C$, CO, CO, OH, CH_3)

B. Durch Oxydation von Carminsäure (Syst. No. 4866) mit (7—8 Sauerstoffäquivalenten) $KMnO_4$ in verd. Schwefelsäure bei 0° und nachfolgendes kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade (DIMROTH, *B*. **42**, 1621, 1735). — Granatrote Nadeln mit 4 Mol. H_2O (aus heißem Wasser); verliert im Vakuum bei 100° das Wasser und wird dabei gelbbraun; zersetzt sich ohne scharfen Schmelzpunkt unter Schwärzung bei 240—250°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und heißem Eisessig, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin (D.). Die gelbrote wäßr. Lösung wird durch wenig Kalilauge blaurot, durch einen Überschuß blaugrün; löst sich in Ammoniak mit stumpf violetter, in Schwefelsäure mit braunoliver Farbe (D.). — Zerreibt man mit Eisessig und gibt 50%ige Salpetersäure hinzu, so entsteht Carminazarinchinon $C_{12}H_6O_7$ (S. 1042) (D.). Beim Durchleiten von Sauerstoff durch die heiße Lösung in Natronlauge bildet sich 4-Oxy-6-methyl-2.3-dicarboxy-phenylglyoxylsäure (S. 1047) (D.). Durch Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure wird die Lösung entfärbt; versetzt man dann mit Natronlauge, so wird bei Luftzutritt die Lösung wieder blaugrün; die ätzalkalische, rascher die ammoniakalische Lösung wird bei der Reduktion mit Zinkstaub gelboliv, durch Autoxydation wieder grün (D.). Färbt die gewöhnlichen Beizen, namentlich die Eisenbeize sehr kräftig an, und zwar die Eisenbeize grüngrau bis tief schwarz, die Tonerdebeize gelblich olivenfarben (C. LIEBERMANN, H. LIEBERMANN, *B*. **42**, 1925 Anm. 1).

$KC_{12}H_7O_7$. *B*. Durch Zusatz von konz. Kaliumacetatlösung zur übersättigten, wäßr. Lösung von freiem Carminazarin (D.). Goldgelbe krystallwasserhaltige Nadeln. Verwittert an der Luft unter Dunkelfärbung, verliert das Wasser aber vollständig erst im Vakuum bei 100° und wird dabei braunviolett. Übergießt man das gelbe Salz mit heißem Wasser, so verwandelt es sich in ein violettes, wasserärmeres Hydrat, das in Wasser schwer löslich ist. Beim Erkalten krystallisiert das gelbe Salz wieder aus.

2. ***5-Oxy-1.3-dioxo-7-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4), 5-Oxy-1.3-diketo-7-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4), Carminondicarbonsäure*** $C_{12}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: CO_2H; HO—; CO, CO, $CH \cdot CO_2H$; CH_3)

5-Methoxy-1.3-dioxo-7-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester, 5-Methoxy-1.3-diketo-7-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester, Carminonmethylätherdicarbonsäuredimethylester $C_{15}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot C_9H_2(O \cdot CH_3)(:O)_2 \cdot (CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B*. Zu einem erwärmten Gemisch von 5 g Methyläthercochenillesäure-trimethylester (S. 582) und 0,8 g Natrium gibt man 6 g Essigsäuremethylester langsam hinzu und kocht 5—6 Stdn.; das beim Erkalten ausfallende Natriumsalz wird durch 12-stdg. Stehen mit rauchender Salzsäure zerlegt (LANDAU, *B*. **33**, 2447). — Orangegelbes Pulver. Schmilzt bei 98—100° unter Zersetzung (LA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in kaltem

Wasser; ätzende und kohlensaure Alkalien, lösen leicht mit gelber Farbe; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rotbraun (LA.). — Verdünnte Schwefelsäure verseift unter Bildung von Carminonmethylätbercarbonsäuremethylester (S. 1005) (LA.). Bei der Einw. von Jod auf die wäßr. Lösung des Na-Salzes bildet sich der Dioxy-tris-[carminonmethylăthercarbonsäure-methylester] (S. 1056); mit Chlor und Brom entstehen dagegen Chlor- bezw. Brom-carminon-methylätherdicarbonsäuredimethylester (s. u.) (LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2155, 2156). — $NaC_{15}H_{13}O_7$. Gelbe Nädelchen mit 1 H_2O (aus Wasser); wird bei 125° wasserfrei; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (LA.).

2-Chlor-5-methoxy-1.3-dioxo-7-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-dimethyl-ester, 2-Chlor-5-methoxy-1.3-diketo-7-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-di-methylester, Chlorcarminonmethyläther-dicarbonsäuredimethylester $C_{15}H_{13}O_7Cl$ = $(CH_3\cdot O)(CH_3)(CH_3\cdot O_2C)C_6H{<}^{CO}_{CO}{>}CCl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine kalte wäßr. Lösung des Natrium-carminonmethylätherdicarbonsäuredimethylester (LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2156). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 165—166°. — Spaltet beim Kochen mit Wasser HCl ab.

2-Brom-5-methoxy-1.3-dioxo-7-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-dimethyl-ester, 2-Brom-5-methoxy-1.3-diketo-7-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-di-methylester, Brom-carminonmethylätherdicarbonsäure-dimethylester $C_{15}H_{13}O_7Br$ = $(CH_3\cdot O)(CH_3)(CH_3\cdot O_2C)C_6H{<}^{CO}_{CO}{>}CBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf den in CS_2 suspendierten Natrium-carminonmethylätherdicarbonsäuredimethylester (LIE., LA., *B.* **34**, 2156). — Nadeln (aus absol. Methylalkohol). F: 168—170°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser. Wird von Wasser leicht zersetzt. Liefert mit NaI unter Jodabscheidung Natrium-carminonmethylätherdicarbonsäuredimethylester. Wird durch Erhitzen mit wäßr. Methylalkohol in Oxy-tris-[carminonmethylăthercarbonsäure-methylester] (S. 1056) übergeführt. Brom gibt Dibromcarminonmethyläthercarbonsäure-methylester (S. 1005).

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_7$.

1. ***1-Methyl-3-[3.4-dioxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)*** $C_{15}H_{14}O_7$ = $HO-\langle\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\rangle-HC{<}^{CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)}_{CH(CO_2H)\cdot CO}{>}CH$ (HO in 3-Stellung).

1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester $C_{20}H_{24}O_7$ = $(CH_3)[(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3]C_6H_4(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einleiten von trockner HCl in eine absol. alkoh. Suspension von 1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1048) unter Eiskühlung (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4478). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 146—147°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther.

2. ***Triketosantonsäure*** $C_{15}H_{14}O_7$ =

```
     CH3                                         CH3
      .                                           .
OC⟋C⟍CH⟋CO⟍CO                            OC⟋C⟍CH⟋CO⟍C·OH
 |   |    |                         bezw.  |   |    ||
OC⟍C⟋CH⟍CO⟋CH·CH(CH3)·CO2H                OC⟍C⟋CH⟍CO⟋C·CH(CH3)·CO2H
     .                                           .
     CH3                                         CH3
```

s. S. 930.

3. 1.1-Dimethyl-4-[4-oxy-phenyl]-cyclohexandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.5) $C_{16}H_{16}O_7$ = $HO-C_6H_4-HC{<}^{CH(CO_2H)\cdot CO}_{CH(CO_2H)\cdot CO}{>}C(CH_3)_2$.

1.1-Dimethyl-4-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexandion-(2.6)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{21}H_{26}O_7$ = $(CH_3)_2(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)C_6H_3(:O)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumisobutyrylessigsäureäthylester und Anisalmalonsäurediäthylester (DIECKMANN, KRON, *B.* **41**, 1270 Anm. 2). — F: 141°.

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_7$.

1. **2-Oxy-5.6.7.8-tetraoxo-4-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8)-carbonsäure-(1), 2-Oxy-5.6.7.8-tetraketo-4-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(1), Carminazarinchinon** $C_{12}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man zerreibt Carminazarin (S. 1040) mit Eisessig und gibt $50^0/_0$ige Salpetersäure hinzu (DIMROTH, *B.* **42**, 1623). — Farblose Prismen mit 2 H_2O (aus Salpetersäure). Die 2 Mol. H_2O entweichen nicht bei 14-tägigem Stehen im Vakuum über P_2O_5. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Eisessig, Äther, Benzol und Chloroform. Bildet bei gelindem Erwärmen für sich, sowie beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig Carminazarin zurück. Die farblose wäßr. Lösung färbt sich mit Ammoniak, Soda oder wenig Natronlauge gelbbraun; mit steigenden Mengen Natronlauge wird die Farbe erst grün, dann kornblumenblau; die blaue Lösung wird durch Luft sehr schnell gebleicht; bei Ausschluß von Sauerstoff fällt beim Ansäuern der blauen alkal. Lösung ein fleischroter, kleinkrystallinischer Niederschlag.

[Formel: CO₂H; OC—CO; OH; OC—CO; CH₃]

2. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_7$.

1. ***4.5.2'.4'-Tetraoxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 4.5-Dioxy-2-[2.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 6-[2.4-Dioxy-benzoyl]-protocatechusäure***[1]***, 4.5.2'.4'-Tetraoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_7$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO—C₆H₃(OH)—CO—C₆H₂(CO₂H)(OH)—OH]

4.5-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 6-[2-Oxy-4-methoxy-benzoyl]-veratrumsäure[2]**, 2'-Oxy-4.5.4'-trimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)** $C_{17}H_{16}O_7 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 3 g Metahemipinsäureanhydrid (Syst. No. 2553) mit 4 g Resorcindimethyläther auf 150°, fügt 6 g $AlCl_3$ hinzu und erwärmt das Produkt mit Wasser (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 513). — Gelbliches Pulver (aus Wasser) ohne bestimmten Schmelzpunkt. Die rote Lösung in H_2SO_4 wird durch Wasser entfärbt. — Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkalisch gehaltener Lösung und nachfolgendes Ansäuern in 5.6-Dimethoxy-3-[2-oxy-4-methoxy-phenyl]-phthalid, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 2568) überführen.

[Formel: (CH₃·O)₂C₆H₂<CO·O>CH—C₆H₃(HO)—O·CH₃]

4.5-Dioxy-2-[4-oxy-2-(carboxymethoxy)-benzoyl]-benzoesäure, 4.5.4'-Trioxy-2'-[carboxy-methoxy]-benzophenon-carbonsäure-(2), Norbrasilinsäure $C_{16}H_{12}O_9$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brasilinsäure (S. 1042) durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (PERKIN, *Soc.* **81**, 1034). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 250° unter schneller Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. Die Lösung gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

[Formel: HO—C₆H₃(O·CH₂·CO₂H)—CO—C₆H₂(CO₂H)(OH)—OH]

4.5-Dimethoxy-2-[4-methoxy-2-(carboxymethoxy)-benzoyl]-benzoesäure, 4.5.4'-Trimethoxy-2'-[carboxymethoxy]-benzophenon-carbonsäure-(2), Brasilinsäure $C_{19}H_{18}O_9$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 494, 515. — *B.* Neben Brasilsäure (Syst. No. 2625) und anderen Produkten bei der Oxydation des Brasilintrimethyläthers (Syst. No. 2442) mit $KMnO_4$ (GILBODY, PERKIN, YATES, *Soc.* **79**, 1410). Man digeriert 3 g Metahemipinsäureanhydrid (Syst. No. 2553) und 3-Methoxy-phenoxyessigsäure-äthylester in CS_2 $^1/_2$ Stde. mit 10 g $AlCl_3$, gießt den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt das Produkt mit 50 ccm Wasser, bringt alles mit konz. Kalilauge in Lösung, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad, fügt 500 ccm siedendes Wasser hinzu und macht sauer (PE., ROBINSON, *Soc.* **93**, 515). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 208—210° (PE., *Soc.* **81**, 1031), 208—209° (PE., RO., *Soc.* **93**, 515). Leicht löslich in heißem Wasser oder heißem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser (PE., *Soc.* **81**, 1031). Nachweis der optischen Inaktivität: HERZIG, POLLAK, KLUGER, *M.* **27**, 757. Leicht löslich in Ammoniak oder Sodalösung (PE., *Soc.* **81**, 1031). Färbt sich mit H_2SO_4 orangerot und löst sich dann mit derselben Farbe (PE., *Soc.* **81**, 1032). — Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen als Hauptprodukte Metahemipinsäure (S. 552) und Oxalsäure (PE., *Soc.* **81**, 1034).

[Formel: CH₃·O—C₆H₃(O·CH₂·CO₂H)—CO—C₆H₂(CO₂H)(O·CH₃)—O·CH₃]

[1] Bezifferung der Protocatechusäure in diesem Handbuch s. S. 389.
[2] Bezifferung der Veratrumsäure in diesem Handbuch s. S. 393.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und nachfolgendes Ansäuern wird 5.6-Dimethoxy-3-[4-methoxy-2-(carboxy-methoxy)-phenyl]-phthalid (Lacton der Dihydrobrasilinsäure) $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\langle{}^{CO}_{CH}\rangle O$ $\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 2568) erhalten (PE., *Soc.* **81**, 1038; PE., R., *Soc.* **93**, 495, 514). Bei der Einw. von Brom und Kalilauge auf Brasilinsäure entstehen Dibrom- und Tetrabrombrasilinsäure (s. u.) (PE., *Soc.* **81**, 1036). Beim Kochen mit verd. Salpetersäure wird anscheinend eine Nitrosäure [schwach gelbe Prismen (aus Essigsäure), die bei 230° sintern und bei 245—247° schmelzen] gebildet (PE., *Soc.* **81**, 1032). Beim Schmelzen mit KOH entsteht Norbrasilinsäure (S. 1042), beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Einschlußrohre auf 155° die Verbindung $C_{17}H_{16}O_5$ (s. u.) (PE., *Soc.* **81**, 1034, 1035). Beim Versetzen von Brasilinsäure in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3638) (PE., *Soc.* **81**, 1032). — $K_2C_{19}H_{16}O_9$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (PE., *Soc.* **81**, 1031). Wird durch Salzsäure, nicht aber durch Essigsäure, zersetzt. — $Ag_2C_{19}H_{16}O_9$. Amorph (PE., *Soc.* **81**, 1031).

[Formel: $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)$–C, Ring mit N–$N(C_6H_5)$–CO, $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2$]

Hydrat der Brasilinsäure $C_{19}H_{20}O_{10} = (HO_2C\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(OH)_2\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Wurde zuweilen bei der Darstellung der Brasilinsäure durch Oxydation des Brasilintrimethyläthers mit $KMnO_4$ erhalten (PE., *Soc.* **81**, 1037). — Hellgelbe, prismatische Krystalle (aus Methylalkohol). Verliert bei 100° noch kein Wasser. Schmilzt bei 130° unter Aufschäumen und geht dabei in Brasilinsäure über; die gleiche Umwandlung erfolgt auch beim Kochen mit verd. Schwefelsäure.

Verbindung $C_{17}H_{16}O_5$. *B.* Aus Brasilinsäure durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Einschmelzrohre auf 155° (PERKIN, *Soc.* **81**, 1035). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in heißem Methylalkohol und heißem Benzol, schwer in kaltem Methylalkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Sodalösung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Wird durch HBr oder HNO_3 orangerot gefärbt.

Brasilinsäuredimethylester $C_{21}H_{22}O_9 = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Brasilinsäure durch Kochen mit Methylalkohol und wenig Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit CH_3I und Natriummethylat auf 150° (PE., *Soc.* **81**, 1032). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 117°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin, löslich in H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Stehen in Orange übergeht.

Dibrombrasilinsäure $C_{19}H_{16}O_9Br_2 = C_{17}H_{14}O_5Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Brasilinsäure durch Brom und Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **81**, 1036). — F: ca. 182°.

Tetrabrombrasilinsäure $C_{19}H_{14}O_9Br_4 = C_{17}H_{12}O_5Br_4(CO_2H)_2$. *B.* Aus Brasilinsäure durch Brom und Kalilauge (PE., *Soc.* **81**, 1036). — Farblose Nadeln (aus Essigsäure). F: 170°. — $K_2C_{19}H_{12}O_9Br_4$. Sehr wenig löslich.

2. ***3.4.3'.4'- oder 5.6.3'.4'-Tetraoxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 5.6- oder 3.4-Dioxy-2-[3.4-dioxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.3'.4'- oder 5.6.3'.4'-Tetraoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{10}O_7 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H$.

5.6- oder 3.4-Dimethoxy-2-[3.4-dimethoxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.3'.4'- oder 5.6.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{18}O_7 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hemipinsäureanhydrid (Syst. No. 2553), Veratrol und $AlCl_3$ in siedendem CS_2 (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **93**, 437). — Pulver (aus Methylalkohol). F: 193—194°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und etwas Borsäure auf 60° ein bei 226° schmelzendes Oxy-trimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 551). Gibt beim Erhitzen mit P_2O_5 bis zum Schmelzen ein bei 239° schmelzendes Tetramethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 551).

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_7$.

1. **2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[carboxy-oxalylsäure-methid]-(4)** bezw. **4-[Carboxy-oxalylsäure-methyl]-naphthochinon-(1.2), Naphthochinon-(1.2)-oxalessigsäure-(4)** $C_{14}H_8O_7 =$

$$C_6H_4\langle{}^{C[:C(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H]\cdot CH}_{CO\text{———————}C\cdot OH}\ \text{bezw.}\ C_6H_4\langle{}^{C[CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H]:CH}_{CO\text{———————}CO}$$

3 - Chlor - naphthochinon - (1.2) - oxalessigsäure - (4) - diäthylester $C_{18}H_{15}O_7Cl$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C[:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5]\cdot CCl \\ CO\text{———————————}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5]:CCl \\ CO\text{———————————}CO\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3687. — *B.* Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) und Natrium-oxalessigester in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2417). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 127,5°. Natriumäthylat färbt die alkoh. Lösung rotbraun.

2. 11-Oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid-dicarbonsäure-(1.3)[1] bezw. 2.11-Dioxy-8-oxo-pentanthrendihydrid-dicarbonsäure-(1.3)[1] $C_{15}H_{10}O_7$ = $(HO)(O:)_2C_{13}H_7(CO_2H)_2$ bezw. $(HO)_2(O:)C_{13}H_6(CO_2H)_2$.

9 - Brom - 11 - äthoxy - 2.8 - dioxo - pentanthren - tetrahydrid - dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester bezw. **9-Brom-2-oxy-11-äthoxy-8-oxo-pentanthren-dihydrid-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester** $C_{21}H_{21}O_7Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_{13}H_6O_2Br(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Einw. von Natriumäthylat auf in Alkohol gelösten 9-Brom-2.8-dioxo-pentanthren-dihydrid-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (S. 910) (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1550). — Nadeln. F: 135—137°. Sehr leicht löslich in Alkohol und wäßr. Sodalösung.

9-Brom-11-isobutyloxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester bezw. **9 - Brom - 2 - oxy - 11 - isobutyloxy - 8 - oxo - pentanthren - dihydrid-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester** $C_{23}H_{25}O_7Br = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{13}H_6O_2Br(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 9-Brom-2.8-dioxo-pentanthren-dihydrid-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester und Natriumisobutylat in Alkohol (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1551). — Gelbliche Nadeln aus verd. Essigsäure). F: 142—144°.

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_7$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_7$.

1. ***1.3.4-Trioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Purpurin-carbonsäure-(3), Pseudopurpurin*** $C_{15}H_8O_7$, s. nebenstehende Formel[2]. *V.* Im Krapp (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *Bl.* [2] **4**, 13). — *Darst.* Man stellt aus Krappwurzel nach dem KOPPschen Verfahren (Bd. VIII, S. 510) rohes Purpurin dar, behandelt es mit kalter Sodalösung, säuert die klare Lösung an und zieht das ausgefällte rohe Pseudopurpurin wiederholt mit kaltem Alkohol aus, wobei zunächst das beigemengte Purpurin in Lösung geht (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] **13**, 256). LIEBERMANN, PLATH (*B.* **10**, 1618) empfehlen, das rohe Pseudopurpurin zuerst mehrmals mit Chloroform auszuziehen und dann den Rest aus Chloroform umzukrystallisieren. — Kleine rote Blättchen. F: 218—220° (L., P.). Löst sich schwer, aber unzersetzt in kochendem Benzol oder Chloroform (R.). Fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol (R.). Löst sich in Alkalicarbonaten mit roter Farbe; aus der Lösung werden durch Alkohol Alkalisalze gefällt, welche beim Übergießen mit Wasser einen Teil der Purpurincarbonsäure in Freiheit setzen (R.). Zerlegt die Carbonate der Erdalkalien und bildet mit ihnen unlösliche Salze, die sich beim Kochen mit Wasser nicht verändern (R.). Färbt daher gebeizte Zeuge in Gegenwart von $CaCO_3$ nicht (Unterschied von Purpurin) (R.). Färbt gebeizte Zeuge schwer und nur aus destilliertem Wasser (R.). Erhitzt man Pseudopurpurin auf 190°, so färbt das erhaltene Produkt (Purpurin) nun auch aus kreidehaltigem Wasser (Erkennung von Pseudopurpurin) (LIEBERMANN, Privatmitteilung vom 13. III. 1911). Löst sich zum Teil in Alaunlösung, in dem gleichzeitig ein unlösliches Aluminiumsalz entsteht (R.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 180—195° glatt in CO_2 und Purpurin (R.; L., P.). Dieselben Produkte erhält man beim Kochen mit Wasser und rascher beim Kochen mit Alkohol (R.) oder mit Kalilauge (R.; L.,

---

[1] Bezifferung des Pentanthrens in diesem Handbuch: [Ringschema mit Bezifferung 1–11]

[2] So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Patentschrift von BAYER & CO., D. R. P. 260765; *Frdl.* **11**, 591.

P.). Versetzt man in kochendem Wasser suspendierte Purpurincarbonsäure mit Brom, so bildet sich 3-Brom-purpurin (L., P.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhält man Purpurintriacetat (PLATH, *B.* **10**, 614).

2. ***5.6.8- oder 5.7.8-Trioxy-anthrachinon-carbonsäure-(2), Purpurin-carbonsäure-(6 oder 7)*** $C_{15}H_8O_7$ =

[Strukturformeln: Trioxyanthrachinon mit OH, HO, OH und CO_2H oder HO, OH, OH und CO_2H]

B. Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Alizarin-carbonsäure-(6 oder 7) (S. 1035) mit 1 Tl. Arsensäure und 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160° (PERKIN, COPE, *Soc.* **65**, 848). — Rote Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 315°. Unlöslich in siedendem Toluol. — Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt. Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht Trimellitsäure.

2. β-Oxy-α.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-butan-β.γ-dicarbonsäure, α.β-Dibenzoyl-äpfelsäure $C_{18}H_{14}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zerlegen von dibenzoylfumarsaurem oder dibenzoylmaleinsaurem Kalium (S. 919) mit verd. Säuren (PAAL, HÄRTEL, *B.* **30**, 1998; PAAL, SCHULZE, *B.* **33**, 3791, 3794). — Nädelchen (aus verd. Alkohol), körnige Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 157—158° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol (P., H.), löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform und Benzol (P., SCH., *B.* **33**, 3794). Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rotviolett (P., SCH., *B.* **33**, 3794). — Wird von verd. Kalilauge in Dibenzoylfumarsäure übergeführt (P., SCH., *B.* **33**, 3794). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erhält man ein Gemisch von cis- und trans-α.β-Dibenzoyl-äthylen (Bd. VII, S. 812) (P., SCH., *B.* **33**, 3797), jedoch bildet sich das in geringerer Menge vorhandene hochschmelzende α.β-Dibenzoyl-äthylen wahrscheinlich erst beim Umkrystallisieren des primär ausschließlich entstehenden niedrigschmelzenden Isomeren unter Einw. des Lichts (P., SCH., *B.* **35**, 175).

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$, der vielleicht diese Formel zukommt, s. S. 813.

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_7$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_7$.

1. ***Oxy-oxo-carbonsäure*** $C_{18}H_{12}O_7$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<(CO)_2>C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO-C_6H_4-CO_2H$

Verbindung $NaC_{21}H_{17}O_7 = C_6H_4(CO)_2C(O \cdot CH_3) \cdot CNa(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (?), s. Bd. VII, S. 898.

2. ***5-Oxy-1.3-dioxo-7-methyl-2-[3.4-dioxy-benzal]-hydrinden-carbonsäure-(4), 5-Oxy-1.3-diketo-7-methyl-2-[3.4-dioxy-benzal]-hydrinden-carbonsäure-(4)*** $C_{18}H_{12}O_7$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: HO, CH_3, CO_2H am Hydrindenring mit CO, CO >C:CH-C_6H_3(OH)(OH)]

5-Methoxy-1.3-dioxo-7-methyl-2-[3.4-dioxy-benzal]-hydrinden-carbonsäure-(4)-methylester, 5-Methoxy-1.3-diketo-7-methyl-2-[3.4-dioxy-benzal]-hydrinden-carbonsäure-(4)-methylester $C_{20}H_{16}O_7 = (CH_3 \cdot O_2C)(CH_3 \cdot O)(CH_3)C_6H(CO)_2C:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch $^1/_4$—$^1/_2$-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen 5-Methoxy-1.3-dioxo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(4)-methylester (S. 1005) und Protocatechualdehyd auf 150° (LANDAU, *B.* **33**, 2450). — Braungelbe Flocken (aus Essigsäure). F: 264—266°. Löslich in Alkalien mit rotvioletter Farbe. Färbt Tonerdebeizen orange, Eisenbeizen braun.

2. γ-Oxo-α.ε-bis-[2-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien-β.δ-dicarbonsäure, α.α'-Bis-[2-oxy-benzal]-aceton-α.α'-dicarbonsäure, α.α'-Disalicylal-aceton-α.α'-dicarbonsäure $C_{19}H_{14}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CO \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.α'-Bis-[2-methoxy-benzal]-aceton-α.α'-dicarbonsäure-dimethylester $C_{23}H_{22}O_7$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von Acetondicarbonsäure-dimethylester mit Salicylaldehyd-methyläther neben dem Dimethylester der 2.6-Bis-[2-methoxy-phenyl]-pyrontetrahydrid-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 2626) (PETRENKO-KRITSCHENKO, *J. pr.* [2] **60**, 157). — F: 150—153°.

i) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_7$.

4'.4''-Dioxy-fuchson-dicarbonsäure-(3'.3'')[1], **Aurindicarbonsäure** $C_{21}H_{14}O_7 = O : C_6H_4 : C[C_6H_3(OH) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches von 4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') und Phenol in eine Lösung von $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure; man gießt in Wasser und reinigt den Niederschlag wie bei Aurincarbonsäure (S. 1012) (CARO, *B.* **25**, 943). — Gleicht in seinen Eigenschaften der Aurintricarbonsäure (S. 1050). — $Ca_4(C_{21}H_{10}O_7)_2$. Unlöslich in Wasser.

k) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-30}O_7$.

α-Oxy-δ-oxo-α.δ-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-β-butylen-β.γ-dicarbonsäure $C_{24}H_{18}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C(CO_2H) : C(CO_2H) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

α-Methoxy-δ-oxo-α.δ-diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-β-butylen-β.γ-dicarbonsäure-dimethylester $C_{28}H_{26}O_7 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CH_3)(C_6H_5) \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung $C_{28}H_{26}O_7$, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. VIII, S. 533.

5. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_8$.

1. **Cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6)-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dioxy-3.6-diketo-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure, 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)** $C_8H_4O_8 = HO_2C \cdot C\langle{}^{CO \cdot C(OH)}_{C(OH) \cdot CO}\rangle C \cdot CO_2H$. *B.* Das Salz $Na_4C_8O_8 + Na_3C_8HO_8 + 2H_2O$ wird erhalten durch Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit schwacher Natronlauge und nachfolgendes Hinzufügen von konz. Natronlauge (LOEWY, *B.* **19**, 2386). — Die freie Säure ist nicht bekannt. — $Na_4C_8O_8 + Na_3C_8HO_8 + 2H_2O$. Amorphes Pulver. Äußerst schwer löslich in Wasser (L.). Mineralsäuren greifen das Salz in der Kälte nicht an; beim Kochen mit HCl erfolgt Spaltung in CO_2 und 2.5-Dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 377) (L.). Liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure Nitranilsäure (Bd. VIII, S. 384) (HANTZSCH, *B.* **19**, 2399). Erwärmt man das Natriumsalz mit konz. Bromwasserstoffsäure und versetzt mit Bromwasser, so entsteht Bromanilsäure (Bd. VIII, S. 382) (H., *B.* **20**, 1303).

3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{12}H_{12}O_8 = (HO)_2(O:)_2C_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus HNO_3 und As_2O_3) auf Succinylobernsteinsäurediäthylester (S. 894), neben anderen Produkten (EBERT, *A.* **229**, 58; HANTZSCH, LOEWY, *B.* **19**, 30). Beim Einleiten von trocknen nitrosen Gasen (aus HNO_3 und As_2O_3) in ein Gemisch aus 1 Tl. 2.5-Dioxy-terephthalsäure-diäthylester (S. 555) und 30 Tle. absol. Alkohol bis zur vollständigen Lösung (H., L., *B.* **19**, 27; L., *B.* **19**, 2385). Beim Lösen von 3.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (S. 902) in konz. Natronlauge (H., ZECKENDORF, *B.* **20**, 1311). Aus Tetraoxyterephthalsäurediäthylester (S. 585) mit verd. Natronlauge beim Stehen an der Luft (BÖNIGER, *B.* **22**, 1285). — Gelbe Prismen (H., L.), gelbe Nadeln (aus Alkohol) (Bö.). F: 151° (H., L.). Umwandlung in eine physikalisch-metamere Modifikation: LEHMANN, *Ph. Ch.* **1**, 49. Dioxychinondicarbonsäurediäthylester ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, noch schwieriger in Äther, am leichtesten

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

in $CHCl_3$; die Lösungen sind intensiv gelbrot; die wäßr. Lösung reagiert deutlich sauer (H., L.). Leitfähigkeit in Pyridin: H., CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 233. — Zersetzt sich beim Eindampfen mit Wasser auf dem Wasserbade (H., L.). Gibt mit wenig Zinnsalz eine bald verschwindende, intensiv rote Färbung. (L.). Wird von SO_2 in schwach alkal. Lösung zu Tetraoxyterephthalsäurediäthylester reduziert (L.). Wird in Gegenwart von Wasser durch Chlor in Tetrachlorketipinsäurediäthylester (Bd. III, S. 835) übergeführt (L.; H., Z., *B.* **20**, 1308). Liefert mit Hydroxylamin das Hydroxylaminsalz (s. u.) (Bö.). Setzt sich nicht mit Phenylisocyanat um (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 265). Gibt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazinsalz $2\,C_6H_8N_2 + C_{12}H_{12}O_8$ (Syst. No. 1947) (Bö.).

Hydroxylaminsalz $2NH_3\cdot OH + C_{12}H_{12}O_8$. *B.* Beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Dioxychinondicarbonsäurediäthylester mit salzsaurem Hydroxylamin (H., Z., *B.* **20**, 2799; Bö., *B.* **22**, 1289). Entsteht ebenso aus Tetroxyterephthalsäurediäthylester und Hydroxylamin (Bö.). Pulver. Schmilzt bei 170° unter Zersetzung (B.). Sehr schwer löslich in Alkohol, kaum in Äther, ziemlich leicht in heißem $CHCl_3$ und Eisessig (H., Z.). — $Na_2C_{12}H_{10}O_8 + 2\,H_2O$. *B.* Aus dem Diäthylester in wäßr. Lösung und überschüssiger Natronlauge (H., L.). Gelbes Pulver. Unlöslich in Natronlauge (H., L.). — $Na_2C_{12}H_{10}O_8 + C_2H_6O$. *B.* Beim Übergießen des Diäthylesters mit Natriumäthylat (H., L.). — $Ag_2C_{12}H_{10}O_8 + {}^1/_2\,H_2O$ (H., L.). — $MgC_{12}H_{10}O_8 + {}^1/_2\,H_2O$. Orangefarbener pulveriger Niederschlag (H., L.). — $MnC_{12}H_{10}O_8 + {}^1/_2\,H_2O$. Fleischroter Niederschlag (H., L.).

3.6-Diacetoxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester $C_{16}H_{16}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2(O:)_2C_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen des 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylesters mit Essigsäureanhydrid (BÖNIGER, *B.* **22**, 1287). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Unlöslich in Wasser.

2. 2.4.6-Trioxy-3-carboxy-benzoylessigsäure, 2.4.6-Trioxy-acetophenon-3-ω-dicarbonsäure $C_{10}H_8O_8 = (HO)_3C_6H(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

2.4.6-Trioxy-3-carbomethoxy-benzoylessigsäure-äthylester $C_{13}H_{14}O_8 = (HO)_3C_6H(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt 2 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäurediäthylester mit 3 At.-Gew. Natrium in Benzol auf dem Wasserbade, versetzt mit Wasser und säuert die wäßr. Lösung an; das hierbei erhaltene Lacton der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2626) kocht man mit Methylalkohol, der 3% Salzsäure enthält (JERDAN, *Soc.* **71**, 1111). — Weiße Prismen (aus Benzol). F: 128—130°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin.

CO——O; HO·, ·OH; C: CH·$CO_2\cdot C_2H_5$; OH

2.4.6-Trioxy-3-carbäthoxy-benzoylessigsäure-äthylester $C_{14}H_{16}O_8 = (HO)_3C_6H(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem im vorangehenden Artikel genannten Lacton $C_{12}H_{10}O_7$ durch Kochen mit Äthylalkohol, der 3% Salzsäure enthält (JERDAN, *Soc.* **71**, 1111). — F: 90°. Leichter löslich in Alkohol, Äther und Benzol als der 2.4.6-Trioxy-3-carbomethoxy-benzoylessigsäure-äthylester.

x.x-Dibrom-2.4.6-trioxy-3-carbomethoxy-benzoylessigsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_8Br_2 = (HO)_3C_6HOBr_2(CO_2\cdot CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Neben dem Dibromderivat $C_{12}H_8O_7Br_2$ des Lactons $C_{12}H_{10}O_7$ (Syst. No. 2626) durch Behandlung des 2.4.6-Trioxy-3-carbomethoxy-benzoylessigsäure-äthylesters in Chloroform mit Brom (JERDAN, *Soc.* **71**, 1112). — Krystalle (aus Ligroin). F: 139—140°.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

1. 4-Oxy-6-methyl-2.3-dicarboxy-benzoylameisensäure, 4-Oxy-6-methyl-2.3-dicarboxy-phenylglyoxylsäure $C_{11}H_8O_8$, s. nebenstehende Formel.

CO_2H; HO, $-CO_2H$, $-CO\cdot CO_2H$; CH_3

B. Man löst Carminazarin (S. 1040) in heißem Wasser, setzt Natronlauge bis zur Blaugrünfärbung hinzu und leitet bei 60—70° einen lebhaften Sauerstoffstrom ein (DIMROTH, *B.* **42**, 1624). — Nadeln mit $2\,H_2O$ (aus Wasser + HCl). Wird im Vakuum bei 65° wasserfrei. Die wasserfreie Säure schmilzt unscharf bei 230° (Zers.) und ist äußerst hygroskopisch (D., *B.* **42**, 1624). Oxymethyldicarboxyphenylglyoxylsäure löst sich in Alkali mit gelber Farbe und färbt sich durch $FeCl_3$ in wäßr. Lösung braunrot, in alkoholischer braun (D., *B.* **42**, 1624). — Beim Erhitzen der Lösung in konz. Schwefelsäure erhält man Cochenillesäure (S. 581) (D., *B.* **42**, 1625). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Wasser entsteht das Phenylhydrazinsalz des Phenylhydrazons $(CH_3)(HO)(HO_2C)_2C_6H\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H + C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2$ (Syst. No. 2059) (D., *B.* **42**, 1624).

2. **2.5-Dioxy-benzol-bis-[α-acetessigsäure]-(1.4), Hydrochinon-bis-[α-acetessigsäure]-(2.5)** $C_{14}H_{14}O_8$, s. nebenstehende Formel.

$$CH_3\cdot CO\rangle HO_2C \; CH - C_6H_2(OH)_2 - CH\langle CO\cdot CH_3, CO_2H$$

3.6-Dichlor-2.5-dioxy-benzol-bis-[α-acetessigsäure]-(1.4)-diäthylester, 3.6-Dichlorhydrochinon-bis-[α-acetessigsäure]-(2.5)-diäthylester $C_{18}H_{20}O_8Cl_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C_6Cl_2(OH)_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Nach GRAEBE (*A.* **283**, 246) vielleicht 3.6-Dichlor-1.2.4.5-tetraoxy-benzol-O.O-bis-[β-crotonsäure-äthylester] $C_{18}H_{20}O_8Cl_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot O\cdot C_6Cl_2(OH)_2\cdot O\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. — *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 3.6-Dichlor-chinon-bis-[α-acetessigsäure]-(2.5)-diäthylester (S. 935) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (IKUTA, *J. pr.* [2] **45**, 72). — Rhomboeder (aus Benzol). F: 154°; geht, durch Kochen mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure in Dichlor-dimethylbenzodifurandicarbonsäurediäthylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2874) über (I.).

$$C_2H_5\cdot O_2C\cdot C, CH_3\cdot C \; [\text{Benzodifuran}, Cl_2] \; C\cdot CH_3, C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

3. **1-Methyl-3-[3.4-dioxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)** $C_{15}H_{16}O_8$, s. nebenstehende Formel.

$$(HO)_2C_6H_3-HC\langle{CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)(OH)\atop CH(CO_2H)\text{———}CO}\rangle CH_2$$

1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4) („Vanillal-bis-acetessigsäure") $C_{16}H_{18}O_8 = (CH_3)[(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3]C_6H_5(OH)(:O)(CO_2H)_2$. *B.* Aus ihrem Diäthylester (s. u.) mit 10%iger Natronlauge bei 70—80° (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4480). — Krystalle (aus stark verd. Alkohol). F: 127—128° (CO_2-Entwicklung). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser.

1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester („Vanillal-bis-acetessigester") $C_{20}H_{26}O_8 = (CH_3)[(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3]C_6H_5(OH)(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4479 Anm. 1). — *B.* Aus 10 g Vanillin und 20 g Acetessigester in 20 ccm Alkohol in Gegenwart von Piperidin oder von Diäthylamin bei 90° (K., A., *B.* **37**, 4477). Aus Vanillalacetessigester und Acetessigester beim Erwärmen in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (K., A.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163—164°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in kaltem Ligroin, Äther und Wasser, schwer löslich in der Wärme. — Liefert in alkoh. Suspension beim Einleiten von trocknem HCl den 1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (S. 1041).

Oxim $C_{20}H_{27}O_8N = (CH_3)[(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3]C_6H_5(OH)(:N\cdot OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester und salzsaurem Hydroxylamin in 90%igem Alkohol (K., A., *B.* **37**, 4479). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210—220°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in kaltem Eisessig und warmem Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_8$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_8$.

1. *4.5.2'.3'.4'-Pentaoxy-α-oxo-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 4.5-Dioxy-2-[2.3.4-trioxy-benzoyl]-benzoesäure, 6-[2.3.4-Trioxy-benzoyl]-protocatechusäure*[1], *4.5.2'.3'.4'-Pentaoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)* $C_{14}H_{10}O_8$, s. nebenstehende Formel.

$$(HO)_3C_6H_2-CO-C_6H_2(CO_2H)(OH)_2$$

4.5-Dimethoxy-2-[3.4-dimethoxy-2-(carboxy-methoxy)-benzoyl]-benzoesäure, 4.5.3'.4'-Tetramethoxy-2'-[carboxy-methoxy]-benzophenon-carbonsäure-(2), Hämatoxylinsäure $C_{20}H_{20}O_{10}$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 497. — *B.* Aus Hämatoxylintetramethyläther

$$CH_3\cdot O-C_6H_2(O\cdot CH_3)(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)-CO-C_6H_2(CO_2H)(O\cdot CH_3)_2$$

[1]) Bezifferung der Protocatechusäure in diesem Handbuch s. S. 389.

(Syst. No. 2453) durch Oxydation mit $KMnO_4$ bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (P., YATES, *Soc.* **81**, 243). — Nadeln (aus Eisessig). F: 180° (P., Y.). Sehr leicht löslich in heißem Eisessig und Methylalkohol, sehr wenig in Wasser und Benzol (P., Y.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichbrauner Farbe (P., Y.). — Durch Reduktion mit Natriumamalgam und nachfolgendes Ansäuern wird 5.6-Dimethoxy-3-[3.4-dimethoxy-2-(carboxy-methoxy)-phenyl]-phthalid (Lacton der Dihydrohämatoxylinsäure) $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\substack{CH-C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ CO}>O$ (Syst. No. 2569) (P., Y.; P., R.) erhalten. — $Ag_2C_{20}H_{18}O_{10}$. Körnige Fällung (P., Y.).

2. ***x.x.x'.x'.x' - Pentaoxy - α - oxo - diphenylmethan - carbonsäure - (2), x.x.x'.x'.x' - Pentaoxy - benzophenon - carbonsäure - (2)*** (x.x = 3.4 oder 5.6; x'.x'.x' = 2'.3'.4' oder 3'.4'.5') $C_{14}H_{10}O_8 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H$.

Tetramethyläthersäure $C_{18}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot O)_4(HO)C_{13}H_4(:O)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Pyrogalloltrimethyläther, Hemipinsäureanhydrid (Syst. No. 2553) und $AlCl_3$ in siedendem CS_2 (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **93**, 438). — Prismen (aus Methylalkohol). F: ca. 190°. Löst sich in wäßr. Na_2CO_3 mit gelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und etwas Borsäure auf 140° ein bei 230° schmelzendes Trioxy-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 563).

2. **2.4.4'.5'-Tetraoxy-benzoin-carbonsäure-(2')** [1] $C_{15}H_{12}O_8$, s. nebenstehende Formel.

HO—C_6H_2(OH)—CO·CH(OH)—C_6H(CO_2H)(OH)—OH

2-Oxy-4.4'.5'-trimethoxy-benzoin-carbonsäure-(2') $C_{18}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2842) mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern der mit Wasser verd. Lösung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **95**, 404). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester). F: 195°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in Na_2CO_3. Die gelbe Lösung in H_2SO_4 wird allmählich rot und fluoresciert dann grün. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung bräunlich violett. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,17) auf dem Wasserbade Metahemipinsäure (S. 552) neben öligen Produkten. Geht beim Digerieren mit Eisessig und Salzsäure in das entsprechende Lacton 5.6-Dimethoxy-3-[2-oxy-4-methoxy-benzoyl]-phthalid (Syst. No. 2569) über.

(Formel: $CH_3\cdot O$—C_6H_3<O—CH—$C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$; —CBr—O—CO)

d) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_8$.

2.4'.4''-Trioxy-fuchson-dicarbonsäure-(3'.3'') [2], **Oxyaurindicarbonsäure** $C_{21}H_{14}O_8 = OC<\substack{CH:C(OH) \\ CH=CH}>C:C[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Man trägt eine gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. 5.5'-Methylen-di-salicylsäure (S. 566) und 1 Mol.-Gew. Resorcin in 4 Tln. konz. Schwefelsäure in ein Gemisch aus 4 Tln. konz. Schwefelsäure und $^1/_2$ Tl. $NaNO_2$ ein; man gießt in Wasser, löst den entstandenen Niederschlag in Natronlauge und versetzt die Lösung mit $NaHSO_3$ bis zur Entfärbung; man neutralisiert nahezu mit Salzsäure und erwärmt den entstandenen Niederschlag 2 Stdn. lang auf 100° (CARO, *B.* **25**, 2671). — Rotes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 140°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $CaC_{21}H_{12}O_8$.

---

[1] Bezifferung des Benzoins in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 166.
[2] Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

e) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-36}O_8$.

1.5-Dioxy-2.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin $C_{26}H_{16}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 12 g 1.5-Dioxy-naphthalin mit 50 g Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von 100 g Borsäure (BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1592). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 300°. Die Lösung in Alkalien ist orange. Die violette Lösung in H_2SO_4 wird beim Erwärmen grün und dann blau. — Geht beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure in 5.6(?).9-Trioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 530) über.

6. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-26}O_9$.

1.3-Bis-[5.6-dioxy-2-carboxy-benzal]-cyclohexanon-(2) $C_{22}H_{18}O_9$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C[:CH\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H]\\ CH_2\cdot C[:CH\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H]\end{smallmatrix}>CO$.

1.3-Bis-[5.6-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-cyclohexanon-(2) $C_{28}H_{30}O_9$ = $O:C_6H_6[:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid in siedendem Methylalkohol auf das Kaliumsalz, das man aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2843) durch Kochen mit K_2CO_3 in absol. Alkohol erhält (MORGENSTERN, *M.* **30**, 687). — Krystalle (aus Eisessig). F: 184–186°. Unlöslich in Alkohol und Äther. — Addiert Brom.

b) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_9$.

4'.6'.4''.6''-Tetraoxy-fuchson-dicarbonsäure-(3.3')[1], **Dioxyaurin-dicarbonsäure** $C_{21}H_{14}O_9$ = $O:C_6H_4:C[C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 5.5'-Methylen-di-β-resorcylsäure (S. 588), 1 Mol.-Gew. Phenol, konz. Schwefelsäure und $NaNO_2$ (CARO, *B.* **25**, 2672). — $CaC_{21}H_{12}O_9$.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_9$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{14}O_9$.

1. ***4'.4''-Dioxy-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'')***[1], ***Aurintricarbonsäure*** $C_{22}H_{14}O_9$ = $OC<\begin{smallmatrix}C(CO_2H):CH\\ CH=CH\end{smallmatrix}>C:C[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Man trägt unter heftigem Rühren ein Gemisch aus 2 Tln. 5.5'-Methylen-di-salicylsäure (S. 566) und 1 Tl. Salicylsäure in eine Lösung von 1 Tl. $NaNO_2$ in 13 Tln. konz. Schwefelsäure ein; man fällt durch Wasser und reinigt den Niederschlag wie bei Aurincarbonsäure (S. 1012) (CARO, *B.* **25**, 941). Durch gemeinsame Oxydation von Salicylsäure mit Methylalkohol, Formaldehyd oder Methylal in Lösung von konz. Schwefelsäure vermittels salpetriger Säure (GEIGY & Co., D. R. P. 49970; *Frdl.* **2**, 50). — Rotes metallglänzendes Pulver (aus verd. Alkohol) (C.). Findet unter den Bezeichnungen Chromviolett, Chromrubin, Verwendung als Beizenfarbstoff (vgl. *Schultz, Tab.* No. 557). — $Ca_3(C_{22}H_{11}O_9)_2$. *B.* Durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Aurintricarbonsäure mit $CaCl_2$ (C.). — $Ca_5(C_{22}H_9O_9)_2$. *B.* Durch Kochen der ammoniakalischen Lösung der Aurintricarbonsäure mit Kalkwasser (C.).

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

2. ***Anhydro-bis-[5-oxy-1.3-diketo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(4)] (?)*** $C_{22}H_{14}O_9$, s. nebenstehende Formel.

CH$_3$; CO; HO—; C : C; CH$_2$; CO; (?); CO; CH$_3$—; —CO$_2$H; CO$_2$H; OH

Anhydro-bis-[5-methoxy-1.3-diketo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(4)] (?) $C_{24}H_{18}O_9 = (CH_3)_2C_{18}H_4(O \cdot CH_3)_2(:O)_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 g ihres Dimethylesters (s. u.) mit einer Lösung von 2 g Kalium in 50 ccm absol. Methylalkohol auf 100° (LANDAU, *B.* **33**, 2453). — Hellgelbe Nädelchen (aus viel Eisessig durch Wasser). F: 294° bis 296° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Alkalien ist violettrot, die in konz. Schwefelsäure strohgelb.

Monomethylester $C_{25}H_{20}O_9 = (CH_3)_2C_{18}H_4(O \cdot CH_3)_2(:O)_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 1 g des Dimethylesters (s. u.) mit einer Lösung von 0,5 g Kalium in 25 ccm absol. Methylalkohol auf 100° (LANDAU, *B.* **33**, 2452). — Hellgelbe Nädelchen (aus wenig Eisessig durch Wasser). F: 222—223°. Schwer löslich in Alkohol. In Alkalien mit cochenille-artiger Farbe löslich.

Dimethylester $C_{26}H_{22}O_9 = (CH_3)_2C_{18}H_4(O \cdot CH_3)_2(:O)_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen der Natriumverbindung des 5-Methoxy-1.3-dioxo-7-methyl-hydrinden-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester (S. 1040) mit rauchender Salzsäure auf 100° (LANDAU, *B.* **33**, 2450). — Hellgelbe Nädelchen (aus Essigsäure). F: 243—244°. Sehr leicht löslich in Äther, viel schwerer in siedendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. In Alkalien mit violettroter und in konz. Schwefelsäure mit strohgelber Farbe löslich.

7. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 10 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$.

1. Cyclohexanol-(2)-on-(4)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2)

$$C_{11}H_{12}O_{10} = HO_2C \cdot HC{<}{\begin{matrix} CO \cdot CH(CO_2H) \\ CH_2 \cdot CH(CO_2H) \end{matrix}}{>}C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Tetraäthylester $C_{19}H_{28}O_{10} = (HO)(O:)C_6H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Als solcher ist vielleicht der Methylen-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure]-tetraäthylester $CH_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 867) aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 96).

2. 2-Methyl-cyclohexanol-(4)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(4) $C_{12}H_{14}O_{10} = HO_2C \cdot HC{<}{\begin{matrix} CO \cdot CH(CO_2H) \\ CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \end{matrix}}{>}C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$

Tetraäthylester $C_{20}H_{30}O_{10} = CH_3 \cdot C_6H_4(OH)(:O)(CO_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Als solcher ist vielleicht der Äthyliden-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure]-tetraäthylester $CH_3 \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 868) aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 96).

3. 4-Methoäthyl-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2) $C_{14}H_{18}O_{10} = (CH_3)_2CH \cdot HC{<}{\begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CO_2H) \\ CH(CO_2H) \text{———————} CO \end{matrix}}{>}CH \cdot CO_2H.$

Tetraäthylester $C_{22}H_{34}O_{10} = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4(OH)(:O)(CO_2 \cdot C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Als solcher ist vielleicht der Isobutyliden-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure]-tetraäthylester $(CH_3)_2CH \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 868) aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 96).

4. 4-[4²-Metho-propyl]-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2) $C_{15}H_{20}O_{10}$ =

$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\\ CH(CO_2H)\text{————————}CO\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2H.$$

Tetraäthylester $C_{23}H_{36}O_{10} = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4(OH)(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Als solcher ist vielleicht der Isoamyliden-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure]-tetraäthylester $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 868) aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 96).

5. 4-n-Hexyl-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2) $C_{17}H_{24}O_{10}$ =

$$CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\\ CH(CO_2H)\text{————————}CO\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2H.$$

Tetraäthylester $C_{25}H_{40}O_{10} = CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C_6H_4(OH)(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Als solcher ist vielleicht der Önanthyliden-bis-[aceton-α.α'-dicarbonsäure]-tetraäthylester $CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot CH[CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Bd. III, S. 869) aufzufassen (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 96).

b) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_{10}$.

4-Phenyl-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2)

$$C_{17}H_{16}O_{10} = C_6H_5\cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\\ CH(CO_2H)\text{————————}CO\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2H.$$

Tetraäthylester („Benzalbisacetondicarbonsäureester") $C_{25}H_{32}O_{10} = C_6H_5\cdot C_6H_4(OH)(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 94. — *B.* Beim Eintröpfeln von 10 Tropfen Diäthylamin in ein Gemisch aus 80 g Aceton-α.α'-dicarbonsäure-diäthylester und 21 g frisch destilliertem Benzaldehyd; man läßt 12 Stdn. stehen (KNOEVENAGEL, *A.* **288**, 347). Bei 24-stdg. Stehen eines mit NH_3 gesättigten Gemenges aus 2 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäurediäthylester und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (K., *A.* **288**, 349). Aus (1 Mol.-Gew.) Benzaldehyd und (2 Mol.-Gew.) Acetondicarbonsäurediäthylester in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin (R. SCHIFF, *B.* **31**, 1392; vgl. K., *A.* **288**, 347). Als Hauptprodukt, neben dem niedrigschmelzenden 4-Oxo-1-äthyl-2.6-diphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3368) bei der Kondensation von Benzaläthylamin mit Acetondicarbonsäurediäthylester in Alkohol (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **42**, 3689, 3690). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (K., *A.* **288**, 347), 130° (SCH.). Fast unlöslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in heißem Chloroform, Alkohol und Benzol (K., *A.* **288**, 347). — Einw. von Chlorwasserstoff: K., *A.* **288**, 351. Einw. von Piperidin: K., *A.* **288**, 348. Durch sukzessive Behandlung mit Natriumäthylat und mit Kalilauge erhält man 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 392) (K., *A.* **288**, 352).

c) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-20}O_{10}$.

4-Cinnamal-cyclohexanol-(2)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.5)-essigsäure-(2) $C_{19}H_{18}O_{10}$ =

$$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)\cdot C(OH)(CH_2\cdot CO_2H)\\ CH(CO_2H)\text{————————}CO\end{matrix}{>}CH\cdot CO_2H.$$

Tetraäthylester („Cinnamalbisacetondicarbonsäureester") $C_{27}H_{34}O_{10} = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4(OH)(:O)(CO_2\cdot C_2H_5)_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Benzollösung von Zimtaldehyd und Acetondicarbonsäurediäthylester; statt Ammoniak kann auch Diäthylamin angewandt werden (PETRENKO-KRITSCHENKO, LEWIN, *B.* **40**, 2882). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133°. Leicht löslich in heißem Benzol und in Chloroform.

d) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_{10}$.

Tetraoxy-diphthalylsäure, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzil-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{10}O_{10}$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_2(CO_2H)(OH)_2$]

Tetramethoxydiphthalylsäure, 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzil-dicarbonsäure-(2.2') $C_{20}H_{18}O_{10} = [-CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. Tetramethoxydiphthalyl $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\overset{C\overline{\quad\quad}C}{CO>O\ O<CO}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 2843) mit 1 Tl. KOH und 30 Tln. Alkohol (GOLDSCHMIEDT, EGGER, *M.* **12**, 68). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Beginnt bei 220°, sich zu zersetzen, und ist bei 270° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen für sich in Hemipinsäureanhydrid und Tetramethoxydiphthalyl. Reaktion mit Phenylhydrazin: G., E., *M.* **12**, 70. — $BaC_{20}H_{16}O_{10} + 3H_2O$. Orangegelbe Krystalle.

e) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_{10}$.

2.4.'6'.4''.6''-Pentaoxy-fuchson-dicarbonsäure-(3'.3'')[1], **Trioxyaurindicarbonsäure** $C_{21}H_{14}O_{10} = OC<\begin{matrix}CH:C(OH)\\CH=\!=CH\end{matrix}>C:C[C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylendiresorcylsäure und 1 Mol.-Gew. Resorcin in konz. Schwefelsäure in eine Lösung von $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure (CARO, *B.* **25**, 2673). — Blättchen. Unlöslich in Äther und Benzol. — $CaC_{21}H_{12}O_{10}$.

f) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-30}O_{10}$.

6.4'.4''-Trioxy-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'')[1], **Oxyaurintricarbonsäure** $C_{22}H_{14}O_{10} = OC<\begin{matrix}C(CO_2H):CH\\CH=\!=C(OH)\end{matrix}>C:C[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Man trägt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. 5.5'-Methylen-disalicylsäure (S. 566) und 1 Mol.-Gew. β-Resorcylsäure unter starkem Rühren in eine Lösung von 1 Tl. $NaNO_2$ in 13 Tln. konz. Schwefelsäure ein; man gießt in Wasser und reinigt den Niederschlag wie bei Aurincarbonsäure (S. 1012) (CARO, *B.* **25**, 942). — Gleicht sehr der Aurintricarbonsäure (S. 1050), ist aber in heißem Wasser etwas leichter löslich. — $Ca_6(C_{22}H_8O_{10})_2$.

8. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 11 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_{11}$.

4'.5'.6'.4''.5''.6''-Hexaoxy-fuchson-dicarbonsäure-(2'.2'')[1], **Tetraoxyaurindicarbonsäure** $C_{21}H_{14}O_{11} = O:C_6H_4:C[C_6H(OH)_3\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylendigallussäure (S. 594) und 1 Mol.-Gew. Phenol in konz. Schwefelsäure in eine Lösung von $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure; man gießt in Wasser und reinigt den Niederschlag wie bei Oxyaurindicarbonsäure (S. 1049) (CARO, *B.* **25**, 2673). — Rotviolettes Pulver. — $CaC_{21}H_{12}O_{11}$.

---

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_{11}$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{22}H_{14}O_{11}$.

1. ***5.6.4'.4''-Tetraoxy-fuchson-tricarbonsäure-(2.3'.3'')*** [1], ***Dioxyaurintricarbonsäure aus 5.5'-Methylen-disalicylsäure und Gallussäure*** $C_{22}H_{14}O_{11}$ = $OC<\substack{CH=C(CO_2H)\\C(OH):C(OH)}>C:C[C_6H_3(OH)\cdot CO_2H]_2$. Gleicht der Aurintricarbonsäure (S. 1050), ist aber in heißem Wasser leichter löslich (CARO, *B.* **25**, 943). — $Ca_7(C_{22}H_7O_{11})_2$.

2. ***4'.6'.4''.6''-Tetraoxy-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'')*** [1], ***Dioxyaurintricarbonsäure aus Methylendiresorcylsäure und Salicylsäure*** $C_{22}H_{14}O_{11}$ = $OC<\substack{C(CO_2H):CH\\CH=CH}>C:C[C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H]_2$. Gleicht der Aurintricarbonsäure (S. 1050), ist aber in heißem Wasser leichter löslich (CARO, *B.* **25**, 944). — $Ca_7(C_{22}H_7O_{11})_2$.

9. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 12 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{12}$.

1. Cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6)-dimalonsäure-(1.4), 3.6-Dioxy-chinon-dimalonsäure-(2.5) $C_{12}H_8O_{12}$ = $(HO_2C)_2CH\cdot C<\substack{CO\cdot C(OH)\\C(OH)\cdot CO}>C\cdot CH(CO_2H)_2$.

3.6-Diäthoxy-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester $C_{24}H_{32}O_{12}$ = $(C_2H_5\cdot O)_2(O:)_2C_6[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dichlor-chinon-dimalonester-(2.5) (S. 940) mit trockner Soda + absol. Alkohol (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 599). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

3.6-Diimino-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dimalonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. **3.6-Diamino-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester** $C_{20}H_{26}O_{10}N_2$ = $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot C<\substack{C(:NH)\cdot C(OH)\\C(OH)\cdot C(:NH)}>C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(C_2H_5\cdot O_2C)_2CH\cdot C<\substack{CO\cdot C(NH_2)\\C(NH_2)\cdot CO}>C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ s. Syst. No. 1919.

2. Cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-on-(6)-tricarbonsäure-(1.3.4)-diessigsäure-(2.5) $C_{13}H_{10}O_{12}$ = $OC<\substack{C(CH_2\cdot CO_2H):C(CO_2H)\\C(CO_2H):C(CH_2\cdot CO_2H)}>C<\substack{OH\\CO_2H}$.

Tetraäthylester $C_{21}H_{26}O_{12}$ = $OC<\substack{C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)\\C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}>C<\substack{OH\\CO_2H}$. Eine Verbindung $C_{21}H_{26}O_{12}$, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. III, S. 835.

b) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_{12}$.

2.4'.5'.6'.4''.5''.6''-Heptaoxy-fuchson-dicarbonsäure-(2'.2'') [1], **Pentaoxyaurindicarbonsäure** $C_{21}H_{14}O_{12}$ = $OC<\substack{CH:C(OH)\\CH=CH}>C:C[C_6H(OH)_3\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methylendigallussäure und 1 Mol.-Gew. Resorcin, gelöst in 1 Tl. konz. Schwefelsäure + 1 Tl. Eisessig, und salpetriger Säure bei 5—7° (CARO, *B.* **25**, 2673). — $CaC_{21}H_{12}O_{12}$.

---

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

c) Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-30}O_{12}$.

6.4'.6'.4''.6''-Pentaoxy-fuchson-tricarbonsäure-(3.3'.3'') [1], **Trioxyaurin-tricarbonsäure** $C_{22}H_{14}O_{12} = OC\langle{}^{C(CO_2H):CH}_{CH=C(OH)}\rangle C:C[C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Methylendiresorcylsäure und 1 Mol.-Gew. β-Resorcylsäure oder aus 3 Mol.-Gew. β-Resorcylsäure mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und $NaNO_2$, gelöst in konz. Schwefelsäure; man gießt in Wasser und reinigt den Niederschlag wie bei Aurincarbonsäure (S. 1012) (CARO, *B.* **25**, 945). — Gleicht der Aurintricarbonsäure (S. 1050), ist aber in heißem Wasser leichter löslich. — $Ca_5(C_{22}H_6O_{12})_2$.

10. Oxy-oxo-carbonsäure mit 13 Sauerstoffatomen.

5.6.4'.6'.4''.6''-Hexaoxy-fuchson-tricarbonsäure-(2.3'.3'') [1], **Tetraoxyaurin-tricarbonsäure** $C_{22}H_{14}O_{13} = OC\langle{}^{CH:C(CO_2H)}_{C(OH):C(OH)}\rangle C:C[C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus Methylendiresorcylsäure und Gallussäure (CARO, *B.* **25**, 945). — Gleicht der Aurintricarbonsäure (S. 1050). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ca_9(C_{22}H_5O_{13})_2$.

11. Oxy-oxo-carbonsäure mit 15 Sauerstoffatomen.

5.6.4'.5'.6'.4''.5''.6''-Oktaoxy-fuchson-tricarbonsäure-(2.2'.2'') [1], **Hexaoxy-aurintricarbonsäure** $C_{22}H_{14}O_{15} = OC\langle{}^{CH:C(CO_2H)}_{C(OH):C(OH)}\rangle C:C[C_6H(OH)_3\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Gallussäure mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd und $NaNO_2$, gelöst in konz. Schwefelsäure (CARO, *B.* **25**, 946). — Rotviolettes Pulver. Löslich in heißem Wasser. Alkohol, Äther (C.). — Fällt Gelatine-Lösungen (NIERENSTEIN, *C.* **1905** II, 659). — $Ca_{11}(C_{22}H_3O_{15})_2$ (C.).

12. Oxy-oxo-carbonsäure mit 16 Sauerstoffatomen.

Oxy-tris-carminoncarbonsäure $C_{33}H_{20}O_{16}$.

Oxy-tris-[carminonmethyläthercarbonsäure] $C_{36}H_{26}O_{16}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Oxy-tris-[carminonmethyläthercarbonsäuremethylester] mit konz. Kalilauge und Fällen der cochenilleroten Lösung mit Säuren (LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2158). — Roter, bald verblassender Niederschlag, der frischgefällt in kaltem Wasser mit roter Farbe löslich ist; geht durch Stehenlassen seiner Acetonlösung über Wasser in eine gelbliche (tautomere?) Form über, welche sich durch Lösen in Wasser oder verd. Alkali wieder in die rote Form wandelt.

[Strukturformel: zentrales C, verbunden mit drei Carminon-Resten: $CH_3\cdot O$–, HO_2C–, CH_3-substituierter Ring mit $\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C$; $HC\langle{}^{CO}_{CO}\rangle$-Ring mit CH_3, $O\cdot CH_3$, CO_2H; $HO\cdot C\langle{}^{CO}_{CO}\rangle$-Ring mit CH_3, $O\cdot CH_3$, CO_2H] (?)

[1]) Bezifferung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

Oxy-tris-[carminonmethyläthercarbonsäuremethylester] $C_{39}H_{32}O_{16}$ = $(CH_3\cdot O_2C)(CH_3)(CH_3\cdot O)C_6H(CO)_2C<\begin{smallmatrix}CH(CO)_2\cdot C_6H(O\cdot CH_3)(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\\ C(OH)(CO)_2\cdot C_6H(O\cdot CH_3)(CH_3)(CO_2\cdot CH_3)\end{smallmatrix}$ (?). *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von Bromcarminonmethylätherdicarbonsäuredimethylester (S. 1041) mit seinem 80-fachen Gewicht eines Gemisches gleicher Volume Methylalkohol und Wasser auf 100° (LIE., LA., *B.* **34**, 2158). — Weißes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 275—276°. — Geht durch Kochen mit Kalilauge in Oxy-tris-[carminonmethyläthercarbonsäure] über.

13. Oxy-oxo-carbonsäure mit 17 Sauerstoffatomen.

Dioxy-tris-carminoncarbonsäure $C_{33}H_{20}O_{17}$.

Dioxy-tris-[carminonmethyläthercarbonsäuremethylester] $C_{39}H_{32}O_{17}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Jod auf eine 60—80° warme wäßrige Lösung des Natrium-carminonmethylätherdicarbonsäuredimethylesters (S. 1041) (LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2155). — Weißes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei ca. 175°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer in Wasser und Ligroin. Die gelbe alkal. Lösung wird beim Erwärmen unter Luftzutritt cochenillerot und scheidet dann auf Zusatz von Säuren eine in Wasser mit roter Farbe lösliche Verbindung ab, welche Wolle rosa, von den Beizen nur die Chrombeize, und zwar schwach rosenrot, färbt.

CH₃ / CH₃·O— ring (—CO—, —CO—) >C / CO₂·CH₃ ; [HO·C<(OC—, OC—) ring (CH₃, —O·CH₃, CO₂·CH₃)]₂ (?)

Register für den zehnten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

C.

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- *siehe auch* *Bi-* *und* *Bis-*

Di-* siehe auch *Bi-* und *Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- *siehe auch* ***Bi-*** *und* ***Bis-***

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di-* siehe auch *Bi-* und *Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

Di- siehe auch Bi- und Bis-

M.

O.

R.

S.

U.

V.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite 79 Zeile 20 v. u. statt: „Jodpikrin" lies: „Jodtrinitromethan".
„ 80 „ 4 v. o. statt: „Jodpikrin" lies: „Jodtrinitromethan".
„ 111 „ 25 v. o. statt: „2 Mol.-Gew." lies: „4 At.-Gew."
„ 115 „ 21 v. o. statt: „Kp_{250}: 79°" lies: „Kp_{250}: 179°".
„ 133 „ 20 v. o. statt: „Kp: ca. 140°" lies: „Kp_{20}: ca. 140°".
„ 217 „ 7 v. u. statt: „***2.2-Dimethyl-buten-(4)***" lies: „***2.2-Dimethyl-buten-(3)***".
„ 251 „ 13 v. u. hinter: „mit" füge ein: „wäßr. Lösungen von".
„ 290 „ 1 v. u. statt: „CdI_2" lies: „CdS".
„ 331 „ 3 v. o. streiche: „$[P(O\cdot C_2H_5)_3]_2 + PtCl_2 + 2NH_3$ (S., F., *Bl.* [2] **18**, 158). —"
„ 331 „ 16 v. o. statt: „$PtCl_2$" lies: „2 $PtCl_2$".
„ 331 „ 19 v. o. vor: „ROSENHEIM" schalte ein: „S., F., *Bl.* [2] **18**, 107;"
„ 342 „ 30—27 v. u. Anstelle der dortigen Angahen üher $Sn(S\cdot C_2H_5)_4$ setze Folgendes: „$Sn(S\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Aus $SnCl_4$, gelöst in wenig Wasser, und $C_2H_5\cdot SH$ (KLASON, *J. pr.* [2] **15**, 208; *Acta Univers. Lund.* **21** [1884/5], 3. Aht., Ahhandl. VI, S. 12, 13). Farhloses Öl. Destilliert, vorsichtig erhitzt, unzersetzt bei 195°; zerfällt bei weiterem Erhitzen in Diäthylsulfid, Diäthyldisulfid und SnS. Zersetzt sich an feuchter Luft. — $Cl_3Sn\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus $SnCl_4$ und $C_2H_5\cdot SH$ in CS_2 unter Ausschluß von Feuchtigkeit (KL., *Acta Univers. Lund.* **21**, 3. Aht., Ahhandl. VI, S. 12). *Farblose Prismen.* Zersetzt sich bei 58°. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit."
„ 346 „ 5 v. o. statt: „K." lies: „BLOMSTRAND".
„ 346 „ 12 v. o. statt: „KLASON" lies: „BLOMSTRAND".
„ 346 „ 15—18 v. o. statt: „K." lies: „BL."
„ 346 „ 19 v. o. statt: „K." lies: „KLASON".

Seite 379 Zeile 16 v. o. statt: „Rhombische Tafeln" lies: „Farblose Tafeln (aus Chloroform + Alkohol); monoklin (WEIBULL, *Z. Kr.* **14**, 139; vgl. *Acta Univers. Lund.* **24** [1887/8], 2. Abt., Abhandl. IV, S. 31)."
„ 384 „ 4 v. o. statt: „Kp_{76}" lies: „Kp_{761}".
„ 429 „ 18 v. o. statt: „Diönanthylsäure" lies: „einer Säure $C_{14}H_{28}O_2$ („β-Diönanthsäure")".
„ 434 „ 15—18 v. o. streiche: „Durch Einw. . . . . . S. 208)."
„ 434 „ 22—24 v. o. streiche: „Durch Einfließen . . . . 1785)."
„ 540 „ 10 v. u. statt: „$C_6H_{10}O_6$" lies: „$C_6H_{12}O_5$".
„ 577 „ 6 v. u. statt: „Benzolsulfonsäurebromid" lies: „Benzylsulfonsäurebromid".
„ 585 „ 23 v. o. statt: „2039" lies: „2029".
„ 643 „ 8 v. o. statt: „Triphenylpiperidin" lies: „Triphenylpiperidon".
„ 645 „ 12 v. u. statt: „110" lies: „310".
„ 724 „ 6 v. u. hinter: „7, 81)" schalte ein: „oder alkoh. Natriumalkoholat (IMBERT, Konsortium f. elektr. Ind., D. R. P. 216940; *C.* **1910** I, 308)."
„ 750 „ 16—17 v. o. sind die Worte: „Bei der Einw. von 1 Mol. Anilin entsteht in der Kälte ein Additionsprodukt" zu streichen.
„ 786 „ 5 v. o. statt: „Bromacetanilid" lies: „Dichlorbromacetanilid".

Zu Band II.

Seite 75 Zeile 7 v. u. vor: „$Th[Fe(CN)_6] + 4H_2O$" schalte ein: „$(ZrO)_2Fe(CN)_6 + xH_2O$. Voluminöse gelbgrünliche Fällung (WEIBULL, *Acta Univers. Lund.* **18** [1881/2], 2. Abt., Abhandl. V, S. 40). —".
„ 104 „ 9. v. u. statt: „GERHARDT, *A.* **60**, 310" lies: „WILLIAMS, *Soc.* **17**, 106; *A.* **131**, 289".
„ 115 „ 18 v. u. vor: „$Th(C_2H_3O_2)_4$" schalte ein: „$ZrO(OH)(C_2H_3O_2) + xH_2O$. Krystallisiert schwierig (WEIBULL, *Acta Univers. Lund.* **18** [1881/2], 2. Abt., Abhandl. V, S. 67). —".
„ 520 „ 2 v. o. vor: „$ZrO(C_2O_4) + 4H_2O$" schalte ein: „$2ZrO(C_2O_4) + Zr(C_2O_4)_2 + 5H_2O$. Zähe Masse (WEIBULL, *Acta Univers. Lund.* **18** [1881/2], 2. Abt., Abhandl. V, S. 70). — $ZrO(C_2O_4) + 2H_2O$. Schleimige Fällung. Gibt mit Wasser eine opalisierende Lösung (W.). —".
„ 541 „ 2 v. u. statt: „960" lies: „948".
„ 547 „ 24 v. u. statt: „P., K." lies: „P., *B.* **16**, 1656".
„ 547 „ 20 v. u. statt: „$C(:NH)\cdot C:(NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (P., K.; N.)." lies: „$C(:NH)\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (SENF, *J. pr.* [2] **35**, 515; N.)."
„ 685 „ 20 v. u. statt: „α.α'-Dibrom-β.β-dimethyl-glutarsäure" lies: „α.α'-Dioxy-β.β-dimethyl-glutarsäure".
„ 750 „ 13 v. u. statt: „Maleinsäuredianilid" lies: „Anilinobernsteinsäureanil (Syst. No. 3427)".
„ 750 „ 12 v. u. vor: „MICHAEL" schalte ein: „ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 154; vgl.".
„ 750 „ 11 v. u. statt: „das Maleinsäure-monoanilid" lies: „ein Produkt der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O_4N$".
„ 750 „ 10 v. u. hinter: „*Am.* **9**, 197" füge zu: „, 198 Anm.; vgl. ANSCHÜTZ, WIRTZ, *A.* **239**, 147".

Zu Band III.

Seite 805 Zeile 22 v. u. statt: „**267**, 55" lies: „**267**, 65".

Zu Band IV.

Seite 176 streiche Zeile 17—19 v. o. und Zeile 31—41 v. o.
„ 188 vor Zeile 1 schalte ein: „**Phosphorigsäure-dichlorid-diisoamylamid, Diisoamylamin-N-chlorphosphin** $C_{10}H_{22}NCl_2P = (C_5H_{11})_2N\cdot PCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Diisoamylamin mit 1 Mol.-Gew. PCl_3 (MICHAELIS, *A.* **326**, 157). — Flüssig. Kp_3: 140°".

Seite 188 Zeile 3 v. o. nach: „*B.* **29**, 713" füge ein: „M., *A.* **326**, 179, 186".
„ 188 „ 4 v. o. nach: „1,0804" füge zu: „n: 1,4648".
„ 188 zwischen Zeile 4 und 5 v. o. schalte ein: „**Thiophosphorsäure-O.O-dimethylester-diisoamylamid** $C_{12}H_{28}O_2NSP = (C_5H_{11})_2N \cdot PS(O \cdot CH_3)_2$. Öl. Kp_{13}: 118—121°; D^{15}: 1,0024 (MICHAELIS, *A.* **326**, 213)".
„ 188 Zeile 7 v. o. statt: „*B.* **29**, 715" lies: „*B.* **29**, 714; M., *A.* **326**, 209, 213".
„ 340 „ 27 v. u. schalte ein: „— $(HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH_3)_2[Pt(CN)_4Br_2]$. Safrangelbe Krystalle. Sehr leicht löslich (HOLST, *Bl.* [2] **22**, 350)."

Zu Band V.

Seite 258 Zeile 1 v. u. statt: „(neben Benzolsulfonsäure) oder durch" lies: „oder (neben Benzolsulfonsäure) durch".
„ 273 „ 5 v. o. statt: „cyanchinolnitrolsäure" lies: „cyanchinolnitrosäure".
„ 291 „ 20 v. u. statt: „6-Chlor-3-nitro-benzol" lies: „6-Chlor-3-nitro-toluol".
„ 305 „ 17 v. o. statt: „(G.)" lies: „(GRETE, *A.* **177**, 233)".
„ 471 „ 11 v. o. vor: „gekühlte" schalte ein: „500 g".
„ 532 „ 28 v. u. statt: „α-Naphthalinsulfonsäure" lies: „β-Naphthalinsulfonsäure".
„ 751 „ 13 v. o. statt: „9.10-Dianilino-anthracen" lies: „9.10-Bis-[α-anilino-benzyl]-anthracen".
„ 763 „ 21 v. u. nach: „1089)" schalte ein: „mit Natronkalk".
„ 779 Spalte 1 Zeile 12 v. u. statt: „—cyanchinolnitrolsäure" lies: „—cyanchinolnitrosäure".

Zu Band VI.

Seite 139 Zeile 24 v. o. statt: „p-Methoxy-benzolsulfonsäure" lies: „p-Methoxy-benzolsulfinsäure".
„ 292 Zeilen 17 u. 18 v. u. sind zu streichen; statt dessen lies: „— Reagiert mit Ammoniak, Methylamin und Anilin wie 3-Chlor-2.4.6-trinitroanisol (s. o.)."
„ 456 Zeile 26 v. o. statt: „$C_{14}H_{14}S + HO$ . . . ." lies: „$2C_{14}H_{14}S + HO$ . . . .".
„ 456 „ 28 v. o. statt: „$2C_{14}H_{14}S + Pt(O \cdot NO_2)_2$" lies: „$2C_{14}H_{14}S + Pt(O \cdot NO)_2$".
„ 508 „ 20 v. u. streiche: „***oder 3***".
„ 508 „ 19 v. u. streiche: „***oder 5-Methyl-2-äthyl-phenol***".
„ 508 „ 16 v. u. streiche: „***oder 2***".
„ 508 „ 15 v. u. streiche: „***oder 2-Methyl-5-äthyl-phenol***".
„ 520 „ 29 v. o. statt: „*A.* **344**, 319" lies: „*A.* **334**, 319".
„ 769 „ 31 v. o. statt: „Veratron" lies: „Veratrol".
„ 911 „ 17 v. o. statt: „146—148° (W.)" lies: „146° (W.), 148° (BAUCH, *B.* **23**, 3119)".
„ 956 „ 24 v. u. statt: „917" lies: „915".
„ 991 „ 10 v. u. statt: „-diphenyl-trisulfonsäure-(4.4′.x)" lies: „-diphenyl-trisulfonsäure-(3.3′.x)".
„ 1274 Spalte 3 nach: „(Trioxy)-tritan 1143, 1144, 1145" schalte ein: „Trioxytritanol, Derivate 1179, 1180".

Zu Band VII.

Seite 200 Zeile 19 v. u. statt: „3765" lies: „3265".
„ 332 „ 14 v. o. streiche: „[2.5-Dimethyl-benzoyl]-essigsäure (Syst. No. 1292) und"
„ 332 „ 15 v. o. statt: „(C., F.)" lies: „(C., F.; C., *J. pr.* [2] **43**, 144) und 2.5-Dimethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 534) (C., F.)".
„ 387 „ 14 v. u. vor: „Gemisch" schalte ein: „nicht gekühltes"; hinter: „2.3.4-Trichlor-1-oxy-naphthalin" schalte ein: „und 10 Tln. Eisessig".
„ 660 „ 10 v. u. statt: „-(1 oder 4)" lies: „(4)".
„ 794 „ 29 v. o. statt: „Schwefelsäure" lies: „Schwefel".
„ 794 „ 5 v. u. statt: „vgl. auch BAYER & Co." lies: „vgl. auch Bad. Anilin- u. Sodaf."

Seite 903 zwischen Zeile 19 und 20 v. u. schalte ein:

„2. **α.α.β.β-Tetrabenzoyl-äthan** $C_{30}H_{22}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* In geringer Menge aus Dibenzoylmethan, Natriumäthylat und Jod in äthylalkoholischer Lösung (WESENBERG, Dissert. [Leipzig 1898], S. 12, 14). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 152—153°. Schwer löslich in Alkohol. Mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure löslich. — Wird von wäßr.-alkoh. Natronlauge in Benzoesäure und Diphenacyl (Bd. VII, S. 773) gespalten.

3. **α.α.γ.γ-Tetrabenzoyl-propan** $C_{31}H_{24}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Dibenzoylmethan in Alkohol und 40%iger wäßr. Formaldehydlösung in Gegenwart von wenig alkoh. Diäthylamin oder Piperidin (WESENBERG, Dissert. [Leipzig 1898], S. 39). – Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 173—175°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. — Wird von siedender wäßr.-alkoh. Natronlauge in Benzoesäure und α.γ-Dibenzoyl-propan (Bd. VII, S. 775) gespalten."

Seite 936 Spalte 2 streiche: „(Methyl)-indon 703".
„ 943 „ 2, zwischen Zeile 9 und 10 v. o. schalte ein: „Oxymethylindon 703".

Zu Band VIII.

Seite 172 Zeile 27 v. o. statt: „3638" lies: „2638".
„ 211 „ 31 v. u. statt: „200°" lies: „150°".
„ 379 „ 3 v. o. statt: „K., T." lies: „K., *B.* **23**, 899".
„ 464 „ 32 v. o. statt: „Dinitro-anthrarufinsäure-" lies: „Dinitro-anthraflavinsäure-".
„ 521 „ 4 v. o. statt: „$C_{21}H_{20}O_{10}$" lies: „$C_{21}H_{20}O_9$".
„ 541 „ 20 und 25 v. o. statt: „3.4.5.3'.5'" lies: „3.4.5.3'.4'".

Zu Band IX.

Seite 50 Zeile 1 v. o. statt: „Bd. VI" lies: „Bd. V".
„ 407 „ 26 v. o. statt: „*B.* **23**, 3438" lies: „*B.* **23**, 3448".
„ 622 „ 27 v. u. statt: „β-äthyl-α-phenyl-acrylsäure" lies: „β-äthyliden-α-phenyl-propionsäure".
„ 809 vor Zeile 9 v. u. schalte ein: „**N-Methyl-phthalamidsäure** $C_9H_9O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Methylamin (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **13**, 98 Anm.). — F: 130—135° (Zers.). — Geht beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade in N-Methyl-isophthalimid $C_6H_4<\overset{C:N\cdot CH_3}{\underset{CO}{>}}O$ (Syst. No. 2479) über."
„ 814 zwischen Zeile 15 und 14 v. u. schalte ein: „**Phthalyl-bis-[N-sek.-butyl-thioharnstoff]** $C_{18}H_{26}O_2N_4S_2 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3]_2$. *B.* Man erwärmt Phthalylchlorid mit trocknem Bleirhodanid in Gegenwart von Benzol, filtriert und versetzt die benzolische Lösung mit sek. Butylamin (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 573). — Rötliches Öl. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, mischbar mit Alkohol. — Wird durch Silber- oder Bleilösungen entschwefelt."
„ 1008 Zeile 2 v. u. hinter: „& SONS," schalte ein: „SILBERRAD,".

Zu Band X.

Seite 308 Zeile 1 v. u. statt: „*A. ch.* [8] **14**, 78" lies: „*A. ch.* [8] **14**, 178".
„ 706 „ 24 v. u. nach: „Chloracetylchlorid" schalte ein: „bei Gegenwart von $AlCl_3$".